UNIVERSITE DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1942-1943 N° 329

Nouvelle Technique de Microdosage du Mercure Ionique et Complexé

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 16 Juillet 1943
devant la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

MONNET Jean-Louis
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse :
M. Ch. LAPP, Professeur, Président
A. SARTORY, Professeur. } **Juges**
P. CORDIER, Professeur. }

Imprimerie Générale
Jean de Bussac
2, Cours Sablon
Clermont-Ferrand
— 1943 —

UNIVERSITE DE STRASBOURG FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE SCOLAIRE 1942-1943 N° 329

Nouvelle Technique de Microdosage du Mercure Ionique et Complexé

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 16 Juillet 1943
devant la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

par

MONNET Jean-Louis
Pharmacien

Examinateurs de la Thèse :
M. Ch. LAPP, Professeur, Président
A. SARTORY, Professeur.
P. CORDIER, Professeur.
Juges

Imprimerie Générale
Jean de Bussac
2, Cours Sablon
Clermont-Ferrand
— 1943 —

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, *Doyen*, C. ✻, I. ✪, C. ⚕
VOLMAR, *Assesseur*, ✻, I. ✪.
MARANDON, *Serrétaire*, ✻, ⚕, ⚕, ✪.

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✪, ⚕.

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ✻, I. ✪, C. ⚕	Bactériologie.
	N.	Botanique.
	VOLMAR, ✻, I. ✪	Chimie organique.
	GUILLAUME, O. ✻, ⚕, I. ✪, O. ⚕	Pharmacie galénique.
	LAPP, I. ✪	Chimie analytique.
	CORDIER, ✪	Pharmacie chimique.
	R. SARTORY, ✪, O. ⚕	Matière médicale.
	DUQUENOIS	Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ✪, ⚕.

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène.
	N.	Hydrologie.
	VOLMAR	Chimie minérale.
	GUILLAUME	Zoologie.
	LAPP	Physique.
	PRÉLOT	Législation et Déontologie.
	CORDIER	Chimie biologique.
	R. SARTORY	Cryptogamie.
	Mme LALLEMAND, ✪	Pharmacodynamie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD, ✻, ⚕, I. ✪	Chimie pharmaceutique.
	Mme LALLEMAND, ✪	Chimie et Physique.
	N.	Histoire naturelle.
	LEDOUX, ⚕	Bactériologie et Parasitologie

A mon Maître et Président du Jury de ma Thèse :

M. Ch. LAPP,

Professeur à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

Témoignage de respectueuse reconnaissance.

A mes Juges :

M. A. SARTORY, Doyen,

M. P. CORDIER, Professeur,

Hommage de profonde gratitude.

INTRODUCTION

Ce travail est à la fois :

Un exposé critique des micro méthodes de dosage du mercure, toutes imparfaites, indiquées jusqu'ici dans la bibliographie.

Une étude expérimentale des procédés nouveaux que nous avons imaginés pour pallier aux inconvénients des méthodes précédentes et annuler l'erreur qui les entache.

Comme nous le verrons, tout le problème tient dans les énoncés suivants :

a) Isoler du milieu biologique considéré la totalité du mercure qui s'y trouve. *Il nous faut donc réaliser une extraction complète avec le minimum d'opérations successives qui toutes comportent ou sont susceptibles de comporter des pertes par adsorption, volatilisation ou entraînement vésiculaire.*

b) *Mais il ne suffit pas d'extraire la totalité de l'élément à doser : encore le faut-il* obtenir à l'état de pureté, *sinon les impuretés résiduelles vont fausser le dosage par micro-balance ou par colorimétrie qui comporte dès lors une part d'erreur d'autant plus considérable que la quantité de corps à doser est elle-même plus petite.*

Nous devons donc isoler quantitativement le mercure à l'état de pureté. *La question ainsi posée est à la fois analytique et biologique, c'est dire sa complexité et sa difficulté.*

On peut tenter de la résoudre par des perfectionnements apportés aux méthodes classiques. On peut également chercher dans des voies nouvelles des solutions originales.

La complexité du problème nous a amené à analyser en détail toutes les phases de l'isolement et du dosage du mercure selon les méthodes qu'une bibliographie détaillée nous a révélées.

Pour chacune des étapes de ce dosage nous rechercherons le ou les points faibles, l'étendue du domaine de validité théorique, les possibilités pratiques. Et ceci nous conduit :

— Soit à perfectionner certaines techniques existantes.

— Soit à les simplifier par élagage des détails opératoires inutiles, en les remaniant de fond en comble par mise en jeu de tel ou tel paramètre physico-chimique qui ne semblait pas avoir attiré jusqu'ici l'attention des chercheurs.

— Soit à rejeter catégoriquement certaines méthodes et à en repousser d'autres dans le cas particulier du microdosage.

— Soit à envisager des procédés originaux.

Divisions du présent travail

Dès l'abord, nous avons senti le besoin d'une réaction sensible et spécifique du mercure pour contrôler toutes nos opérations effectuées au début sur le plan semimicroanalytique. Aussi envisageons-nous dans la première partie de cette thèse les diverses réactions photo-néphélométriques et colorimétriques du mercure. Pour les plus sensibles d'entre elles, nous en examinons en même temps, pour éviter les redites, le côté quantitatif, car la plupart ont été proposées pour les microdosages et comme nous le verrons certaines sont effectivement utilisables pour cet usage.

Dans une deuxième étape, nous avons voulu pouvoir vérifier également les opérations successives et, en particulier, l'absence de pertes lors d'un microdosage. Nous avons alors fait appel à d'autres réactions du type catalytique : réactions extrêmement sensibles, non quantitatives, mais rigoureusement spécifiques. Nous les dénommons réactions spéciales du mercure et les étudions dans la même partie que les précédentes.

Dans la deuxième partie, nous abordons l'étude détaillée des différentes phases d'un dosage du mercure.

Extraction et purification en envisageant successivement les points suivants :

1° *Destruction de la matière organique.*

2° *Concentration.*

3° *Réduction libérant le métal.*

4° *Raffinage du métal.*

Possédant ce mercure pur, nous examinons dans la troisième partie les diverses possibilités de dosage en insistant particulièrement sur les techniques qui nous semblent spécialement adaptées à l'échelle microanalytique. Nous sommes conduits à imaginer des procédés neufs tels que le dosage indirect par colorimétrie en substituant quantitativement au cation mercurique un autre cation donnant des réactions colorées spécifiques et plus sensibles.

Dans la quatrième partie, nous rassemblons toutes les parties originales de notre méthode, puis nous décrivons en détail le mode opératoire suivi.

Nous n'avons pas la prétention d'avoir épuisé un ensemble de questions aussi important et aussi complexe que celui soulevé par le dosage du mercure dans les milieux biologiques.

Nous présentons une méthode relativement simple et pourtant précise et sensible et sans aucune perte de l'élément à doser, ce à quoi nous nous sommes surtout attachés.

Comme on le verra dans les pages qui vont suivre, la question posée est précise et partant la difficulté en ressort plus nettement : doser le mercure. La genèse de la réponse apportée est complexe et révèle un aspect protéiforme, car elle ne réside pas seulement dans des techniques sœurs comme la Chimie et la Toxicologie, mais relève aussi de la connaissance et de la juxtaposition de disciplines aussi divergentes que celles qu'enseigne la Physique ou qui découlent de la Biologie.

La solution de ce problème est, croyons-nous, fondamentale. Elle est à la base de tout travail futur concernant la biochimie, la chimiothérapie, la toxicologie du Mercure ; « car il n'y a de science que du quantitatif ».

PREMIÈRE PARTIE

RÉACTIONS CARACTÉRISTIQUES DU MERCURE SUSCEPTIBLES D'ÊTRE UTILISÉES POUR UN DOSAGE

Nous avons d'abord recherché une bonne réaction de l'ion mercurique pour pouvoir contrôler toutes nos opérations ultérieures.

Cette réaction doit être, autant que possible, caractéristique, sensible, et donner des produits stables. Nous avons été ainsi conduit à étudier les diverses réactions utilisées soit pour microdoser, soit pour déceler le mercure sous forme d'ion mercurique. Ces réactions se répartissent en deux groupes :

Photométrie-néphélométrie, d'une part.

Colorimétrie de l'autre.

Il est à remarquer que le plus grand nombre de ces réactions s'opère sur l'ion mercurique. Ceci s'explique par sa structure électronique. Cet ion a une couche superficielle de 18 électrons et, en outre, un grand pouvoir déformateur, aussi est-il particulièrement apte à la formation de complexes le plus souvent colorés, parfois colloïdaux et dans lesquels le mercure est tétracoordonné.

CHAPITRE Ier

RÉACTIONS PHOTOMÉTRIQUES DU MERCURE

Le mercure, parmi ses nombreux dérivés, donne certaines combinaisons insolubles, qui produites en très petites quantités, trahissent leur présence par une opacification du milieu envisagé. On peut mesurer, au photomètre la lumière ainsi absorbée lors du passage d'un rayon lumineux au travers de la suspension. Mais si les particules de celle-ci sont suffisamment petites on a affaire à un sol colloïdal, qui, non seulement absorbe la lumière par transmission, mais en diffuse une partie latéralement par effet Tyndal. La mesure de cette quantité de lumière ainsi émise latéralement par rapport à la lumière incidente, se fait à l'aide d'un appareil spécial : le néphélomètre.

Alors que le photomètre proprement dit nous donne des indications sur l'opacité ou la transparence de la solution en examen, le néphélomètre nous renseigne sur l'état colloïdal du sol considéré.

Nous avons effectué toutes nos mesures au photo-néphélomètre de Vernes. Dans cet appareil, à faisceaux dirigés, un mécanisme, très simple, permet de passer instantanément de la mesure par transmission à la mesure par diffusion. Nous ne décrirons pas en détail cet appareil que d'importantes applications à la détection et au

contrôle évolutif de la syphilis, de la tuberculose et des fièvres paludéennes ont définitivement vulgarisé.

Précisons seulement que l'appareil par nous utilisé était le grand modèle avec tourelles à verres monochromateurs colorés.

Les mesures de transmission se font habituellement en lumière monochromatique (écran α de Wratten) diaphragme 2, surcharges : A à gauche, O à droite.

Les mesures de diffusion s'opèrent avec écran R, diaphragme 8, surcharges : B à gauche, A à droite.

Le volume de liquide nécessaire est inférieur à 3 centimètres cubes.

Il existe de très nombreuses réactions du mercure donnant des précipités ou des louches.

Remarquons que l'état du précipité produit ne doit pas être le même pour un usage photométrique que pour l'analyse pondérale. Alors qu'une pesée nécessite préférentiellement un précipité cristallin, la mesure photonéphélométrique exige un sol colloïdal et l'étude néphélométrique d'un élément revient à étudier les sols qu'il peut donner.

Dans le cas du mercure, ces combinaisons colloïdales sont assez nombreuses, les unes sont des colloïdes hydrophobes purs, d'autres sont stabilisées par un colloïde protecteur.

Les nombreuses réactions que nous allons maintenant envisager, ont été examinées des points de vue suivants :

Possibilité d'utilisation dans les milieux biologiques.

Sensibilité et spécificité.

Aspect quantitatif : la réaction est-elle totale ou équilibrée.

Nous les traitons par ordre de complexité croissante des réactions mises en jeu. Elles utilisent :

le mercure colloïdal,
le sulfure de mercure,
le nitroprussiate mercurique,
les dérivés de l'iodomercurate de potassium,
les reineckates,
Les cupferronates.

Photométrie du mercure colloïdal.

Ce mercure colloïdal peut se préparer de différentes façons (voir au chapitre « réduction », p. 79). La réaction est sensible 1 γ/cm³ = un microgramme = 1 millième de milligramme.

Malheureusement, elle ne marche pas directement, dans un milieu biologique où le mercure est complexe. Elle n'est spécifique que sur une solution pure d'un sel de mercure ; la présence d'autres métaux lourds gêne beaucoup. Le sol évolue très rapidement (maturation des colloïdes), il se sédimente très vite, même en présence d'un colloïde protecteur (3).

Il semble n'y avoir aucune proportionnalité entre la teneur en mercure et l'absorption de transmission. Même pour les sols les plus stables (protégés par la gélatine), l'effet Tyndal est à peu près nul et il ne semble pas qu'il y ait un rapport entre l'état colloïdal ou plutôt l'état de dispersion et l'affinité chimique du mercure réduit.

La réaction ne peut servir à la recherche du mercure. Elle n'est pas plus utilisable en vue du dosage de cet élément.

Photométrie du sulfure mercurique.

Procédé Kohn-Abrest (35).

Principe : Le mercure isolé est transformé en I^2Hg par des vapeurs d'iode en excès. On dissout dans 1 cm³ d'une solution aqueuse à 1 % d'IK. On transforme ainsi I^2Hg en HgI^4K^2. On introduit la solution dans un tube à essai spécial dont le fond est prolongé par un tube cylindrique étroit : on y ajoute 1 cm³ d'eau gommée légèrement ammoniacale (pour éviter l'excès d'I^2 libre), puis 1 cm³ d'une liqueur aqueuse d'SH^2. Boucher, mélanger, le liquide brunit plus ou moins.

Dans un autre tube on introduit 1 cm³ d'une liqueur aqueuse légèrement gommée et contenant 1 0/00 de Hg, dans un autre tube 1 cm³ d'une semblable liqueur à 1/2000e de Hg.

Dans un quatrième tube 1 cm³ de liqueur gommée à 1/5000e de Hg.

Enfin, dans un cinquième tube 1 cm^3 de liqueur à 1/10.000e de Hg.

Dans chaque tube, on verse 1 cm^3 d'une liqueur à 1 % de IK, plus 1 cm^3 de liqueur aqueuse d'SH^2. Boucher. Mélanger. Laisser reposer un quart d'heure. Comparer les tubes 2, 3, 4, 5 au tube 1.

Les liqueurs colloïdales ainsi obtenues se conservent indéfiniment. Diluer, s'il y a lieu, la solution destinée au tube 1.

Le procédé, très simple, nécessite lui aussi l'isolement préalable de Hg.

D'après l'auteur, il est sensiblement spécifique.

Essais personnels.

Nous avons opéré dans un tube à essai étiré. La concentration en gomme n'est pas indiquée par l'auteur. Il semble qu'elle puisse varier dans de larges limites. Il convient d'utiliser une solution ni trop diluée, car pas assez stable, ni trop concentrée car trop absorbante. Les meilleurs résultats nous ont été donnés par un sol de gomme (arabique bien entendu, car la gomme adragante ne donne qu'un gel) à 0,5 % en poids d'eau distillée. La présence de ce colloïde protecteur est indispensable pour éviter une floculation rapide. L'absorption n'atteint son maximum qu'après 1/2 heure et non 1/4 d'heure comme l'indique l'auteur. Les sols que nous avons ainsi préparés gardaient leurs caractéristiques optiques plusieurs jours comme l'indique l'auteur et pour les dilutions qu'il nous signale. Pour des solutions plus diluées inférieures à 1 100.000, les sols semblent aussi stables, mais l'augmentation d'absorption apportée par SHg est insignifiante en regard de l'absorption propre du colloïde protecteur. Dans ces solutions diluées Hg ne peut être transformé en SHg, en présence de sol gommé, que par un lent courant de SH^2. Nous pensions que HgI^4K^2 se combinait à l'ammoniaque ajoutée à la solution gommée pour neutraliser I^2 en excès (ce qui est indispensable, car

$I^2 + SH^2 \longrightarrow IH$ et SHg est soluble dans IH)

Cependant, ayant supprimé l'ammoniaque, la précipitation par SH^2 n'a pas été plus facile. D'ailleurs le barbotage dans un sol est très pénible.

Si on précipite SHg en l'absence de sol protecteur, il a tendance à se localiser en une couche très mince et très adhérente sur les parois de la cuve et sur le tube de barbotage. La méthode n'est pas applicable en dessous de 1/20.000 soit 50 γ/cm^3.

Un auteur Japonais : S. Hirano (32), s'est aussi occupé de ce problème. Il utilise une « solution de gomme arabique » et il ajoute une solution 0,2 N de CNK. Il forme le précipité de SHg par SNa^2. La présence de cuivre et d'arsenic n'exercerait aucune influence sur le dosage, que l'auteur effectue avec une cellule photo-électrique à oxyde cuivreux. Les résultats d'après l'auteur lui-même ne sont pas très précis.

La substitution de CNK à IK et celle de SNa^2 à SH^2 dans le procédé précédent ne nous a pas donné de bons résultats. La précipitation est mauvaise. la méthode grossière et très approximative.

Photométrie du nitroprussiate mercurique.

Principe. — On sait qu'une solution aqueuse, renfermant Hg sous forme d'un sel minéral oxygéné (c'est-à-dire à l'état ionisé), additionnée d'un peu de nitroprussiate de Na se trouble par formation de nitroprussiate mercurique. Mais on sait aussi que si l'on vient alors à ajouter une liqueur (ce peut être une liqueur titrée) de Cl Na, le trouble disparaît à un moment donné et, du volume employé, on peut déduire la quantité de Hg contenue dans la solution analysée. En outre, cette deuxième réaction ne suit pas une loi linéaire et la correspondance entre Cl Na et Hg est établie empiriquement, car il ne se produit pas uniquement le composé Cl^2Hg, mais aussi une très petite quantité de ClHg. C'est là le principe de la mercurimétrie selon Votocek et Kasparek (72).

On voit que le dosage néphélométrique de Hg par le nitroprussiate mercurique ne peut donc se faire qu'en l'absence de chlorure de sodium. Or, il est pratiquement

impossible d'éliminer ce sel d'un liquide biologique où il se rencontre toujours en quantité telle par rapport au sel mercurique que l'addition de nitroprussiate ne se traduit par aucun trouble apparent.

D'autre part, après purification de Hg on doit le redissoudre et la seule solution pratique consiste, nous le verrons, en une attaque par le chlore naissant produit par réaction de ClH sur ClONa, ce qui donne secondairement ClNa.

Dans ces conditions, nous n'avons pu retenir cette méthode. Des essais effectués avec $(No^3)^2Hg$ ont d'ailleurs permis de constater une absence complète de sensibilité.

Réactions néphélométriques des dérivés de HgI^4K^2.

Réactifs dérivés de HgI^4K^2.

Principe. — La réaction totale suivante : donne un précipité :

$$Cl^2Hg + 2\,IK \longrightarrow 2ClK + I^2Hg \downarrow$$

rouge carmin insoluble dans l'eau mais soluble dans un excès de Cl^2Hg ou de IK. Dans ce dernier cas, on obtient une solution limpide, incolore, d'iodomercurate de potassium HgI^4K^2.

Suivant le pH du milieu, nous obtenons les réactions suivantes :

Réactif de Nessler : HgI^4K^2 en milieu basique fort.
Réactif de Mayer : HgI^4K^2 en milieu neutre.
Réactif de Tanret : HgI^4K^2 en milieu acétique.
Réactif de Brucke : HgI^4K^2 en milieu chlorhydrique.

Réactif de Nessler.

Extrêmement intéressant comme nous le verrons, ce réactif a fait l'objet de nombreux travaux.

Nessler découvre que la solution alcaline de HgI^4K^2 donne avec l'ammoniaque un précipité brun kermès,

d'aspect caractéristique et attache son nom au réactif (47). La réaction est spécifique du mercure.

Crismer, en 1889, a employé le même réactif à la recherche des aldéhydes qui le réduisent.

R. Gros s'en est servi pour déceler l'acétone urinaire et doser les aldhéhydes (28).

Enfin, d'autres auteurs ont utilisé le Nessler pour doser les sucres : Sachsse (55), Fleury et Marque (23).

Certaines propriétés de ce réactif sont donc bien connues, en particulier sa facile réduction dont nous aurons à reparler.

L'état du précipité effectué par l'ammoniaque sur de très minimes quantités de mercure était, par contre, beaucoup moins bien défini. Cependant divers auteurs, la plupart de l'école bordelaise, ont tenté d'appliquer la réaction de Nessler inversée au dosage néphélométrique du mercure (10, 51, 52).

Les diverses méthodes se copient les unes les autres. Les résultats optima sont atteints en opérant de la manière suivante :

Mode opératoire. — A la prise d'essai de Hg (sous forme Hg^{++}) : 10 cm^3 maximum, ajouter successivement et *dans l'ordre* :

IK à 20 %.	2 gouttes
H^2O dist.	5 cm^3
Na OH lessive	1 cm^3
H^2O dist. q.s.p.	20 cm^3
puis NH^4OH conc.	5 gouttes

agiter et comparer le tube à doser avec une gamme diaphanométrique étalon obtenue suivant le mode opératoire ci-dessus à partir de 0,1 — 0,2 — 0,3 — 0,4, etc..., jusqu'à 1 cm^3 d'une solution de Cl^2Hg à 1 mg de mercure par cm^3, c'est-à-dire allant de 0,1 à 1 mg de mercure.

Le maximum de sensibilité est obtenu entre 0,1 et 0,5 m^3, c'est-à-dire, étant donné le volume de 20 cm^3, pour des solutions titrant de 5 à 25 γ par cm^3.

Etude expérimentale au Vernes. — Les résultats de notre étude sont les suivants : l'intensité maximum est bien

atteinte après une demi-heure, mais seulement à une température n'excédant pas + 15°. Au-dessus de cette température, le maximum est atteint beaucoup plus vite ; en 10 minutes, par exemple, vers + 18°. Dans tous les cas, ce maximum ne dure pas plus de 10 minutes et le liquide doit toujours être homogénéisé avant mesure, car il se forme un floculat qui sédimente très rapidement ou bien s'adsorbe aux parois de la cuve suivant la concentration de mercure.

Il n'y a aucune proportionnalité entre l'absorption ou la diffusion et la dose de mercure mise en jeu ; ainsi qu'il ressort du tableau ci-dessous donné à titre d'exemple et dans lequel les doses de mercure croissent en progression géométrique.

Nous sommes partis d'une solution mère à 1 mg de mercure par cm^3 qui, par dilution successive, nous a donné les solutions suivantes :

avec la solution 1/100 soit 10 γ/cm^3 :

1 cm^3 dans 20	0.5 γ/cm^3
2 —	1 γ/cm^3
4 —	2 γ/cm^3
8 —	4 γ/cm^3

avec la solution 1/10 soit 100 γ/cm^3 :

1 cm^3 dans 20	5 γ/cm^3
2 —	10 γ/cm^3
4 —	20 γ/cm^3
8 —	40 γ/cm^3

Nous avons opéré ainsi :

Quantité voulue de la solution 1/10 ou 1/100 :

Ajouter solution IK à 20 %.	2 gouttes
H^2O dist.	5 cm^3
NaOH lessive. ...	1 cm^3
H^2O dist. qsp....	20 cm^3
Ammoniaque conc.	5 gouttes

Lecture après homogénéisation au bout de 30 minutes.

Voici quelques résultats à titre d'exemple.

Surcharges :	G	D
A	131	144
B	257	250

Température + 13°5.
Lecture après homogénéisation.

	Absorption Lecture		Δ
H^2O.	151		7
à blanc	155		11
0,25/cm^3. . . .	158		14
0,50.	153		9
1.	158	O/A α	14
2.	161		17
4.	197		53
5.	215		71
10.	265		121
20.	135	B/A α	228
40.	257	A/O α	388

	Diffusion Lecture		Δ
à blanc	268		281 × 1,15
0,25/cm^3. . . .	279		292
0,50.	279		292
1.	261		274
2.	245	B/A F	258
4.	168		181
5.	155		168
10.	150		163
20.	140		153
40.	140		153

Dans la dernière lecture, il a fallu rajouter 3 gouttes d'IK pour dissoudre le précipité de I^2Hg. Avec la dose d'IK indiquée, la réaction atteint son maximum en 15 minutes environ, à la température donnée la sédimentation est très rapide.

La lumière et surtout les UV semble activer la sédimentation.

Conclusion.

La réaction est spécifique.

Elle n'est pas très sensible pour la recherche du Hg mercurique.

Elle nécessite beaucoup d'IK.

Elle contraint à travailler en milieu concentré en soude, ce qui entraîne de gros ennuis pour la cuve du néphélomètre (décollement des parois).

Elle n'est nullement applicable à un microdosage du mercure.

Réactif de Meyer.

Nous avons essayé l'action de $Hg\ I^4K^2$ en milieu neutre ou R. de Mayer (aucun renseignement bibliographique).

Il ne réagit pas avec l'ammoniaque.

Il ne précipite pas quantitativement les alcaloïdes

Il ne nous a donné que des résultats décevants.

Réactif de Tanret.

C'est de l'iodomercurate de potassium en milieu acétique. Il donne des précipités avec les sels d'alcaloïdes, en particulier le sulfate de strychnine et avec les albumines, ce qui le distingue du réactif de Mayer qui ne précipite pas les albumines et du réactif de Brucke qui lui ne précipite pas tous les alcaloïdes.

Quelques auteurs ont tenté d'utiliser la réaction de Tanret inversée pour doser néphélométriquement de très faibles quantités de mercure.

En 1941, le *Bulletin de Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux* conseille en substance le mode opératoire suivant :

Solut. mercurielle (Cl^2Hg)	0,5 à 1 cm^4	2' de contact
Solut. IK à 0,5 %	0,1 à 0,5 cm^3	
Solut. SO^4Na^2 à 10 %	2 gouttes	

Centrifuger, décanter, laver le culot, le reprendre par :

Solut. sulf. strychnine à 1,5 % 0,25 cm^3 ou
Solut. — — 2,5 gr. % 0,1 cm^3.

Apprécier le trouble résultant de la formation de traces d'iodo-mercurate d'alcaloïde par comparaison avec des étalons préparés extemporanément de façon identique. Effectuer les mesures 2 minutes après l'addition de sulfate de strychnine en opérant sur fond noir, en lumière latérale enrichie en rayons bleus si possible.

Nous avons utilisé le Vernes en néphélomètre avec écran violet. La réaction est incomplète et soumise à un équilibre chimique. La précipitation sous forme d'iodo-mercurate de strychnine, n'est pas intégrale et ne peut donner lieu à aucun dosage direct du mercure lui-même.

Sensibilité limite : 2 γ dans 1 cm^3 de solution.

Le plomb et le bismuth faussent la réaction.

C'est à peu près le mode opératoire déjà indiqué dix ans auparavant en 1931 par M..Golse et Jean (26).

La seule différence réside dans le fait que ces deux auteurs opéraient en milieu sulfurique et ajoutaient la solution de sulfate de strychnine avant celle d'IK.

La limite de sensibilité était la même.

On avait déjà reconnu l'impossibilité d'un dosage direct du mercure, mais on pouvait d'après ces deux auteurs « rechercher de très faibles quantités de mercure par l'appréciation du trouble résultant de la formation de trace d'iodomercurate d'alcaloïde que l'on compare avec des étalons. »

Le principe aurait été appliqué au « dosage des vapeurs de mercure dans l'air d'après une très brève note parue dans le *Bulletin de la Société chimique de France* en 1935

et dans laquelle il est dit : « On peut doser jusqu'à 2 γ de Hg », sans qu'il soit donné aucune technique (9).

Résultats expérimentaux. — L'étude au Vernes montre l'inanité complète du procédé au réactif de Tanret pour doser le mercure.

En photométrie l'appareil révèle :

1° Que l'équilibre n'est atteint qu'après un temps beaucoup plus long que celui indiqué (2 minutes).

2° Que cet équilibre dépend de la température.

3° Qu'il dépend de la concentration en mercure au départ.

4° Qu'il dépend de la concentration en sulfate de strychnine dont il y a toujours un excès variable dans le milieu.

5° Que l'opacité de la solution peut croître et décroître plusieurs fois de suite, mais on ne peut discerner ,dans le phénomène total, la part qui revient respectivement :

A la sédimentation.

A l'adsorption par les parois de la cuve ou

A une réversibilité de l'équilibre chimique.

En diaphanométrie on enregistre la formation d'un sol dont la stabilité semble très inconstante et influencée par un grand nombre de facteurs physico-chimiques : temps, température, pH, etc...

La méthode est absolument inapplicable au dosage même approximatif du mercure.

Pour la recherche de cet élément, elle est à peine plus sensible que la réaction de Nessler, elle ne lui est pas préférable, car plus complexe à mettre en œuvre et n'en présentant pas la spécificité quasi absolue.

Reineckate mercurique.

Principe. — En milieu chlorhydrique N/10, le sel de Reinecke fraîchement préparé : chromo-diamino-tétra-sulfocyanate d'ammonium, précipite les sels mercuriques

à l'état de reineckate mercurique, donnant un trouble rouge pâle.

$$Hg\left[\begin{matrix}(CNS)^4\\ Cr\\ (NH^3)^2\end{matrix}\right]^2$$

Sensibilité. — On peut ainsi caractériser dans 250 cm^3 de soluté :

50 γ d'Hg donc 0,2 γ cm^3 (1 : 5.000.000).

5 γ d'Hg en présence de 100 mg de Cu (Hg : Cu = 1/20.000).

Et 2,5 γ d'Hg en présence de 50 mg de Pb (Hg : Pb = 1/20.000).

La réaction ne semble pas spécifique (41).

Le dosage peut s'effectuer :

a) Par dessication du précipité puis pesée.

b) Par calcination du précipité et calcul de Hg d'après le poids de Cr^2O^3.

c) Ou transformation de Cr^2O^3 en CrO^4K^2 et titrage iodométrique.

d) Néphélométrie pour les très faibles quantités de Hg, car on sait que les reineckates insolubles ne sont pas cristallisés, mais amorphes, et dans ce cas peut-être colloïdaux.

Nous n'avons pu nous procurer les produits nécessaires à la préparation extemporanée du sel de Reinecke qui doit être utilisé très frais. On trouvera tous les détails pour la préparation de ce réactif à la référence indiquée (20).

Cupferronate de mercure.

Le cupferron ou nitroso-phényl-hydroxylamine précipite quantitativement le mercure en solution modérément acide.

Le cupferronate obtenu n'est pas suffisamment stable

pour se prêter tel quel aux pesées, mais il peut servir à séparer le mercure des autres métaux. Les résultats sont à peu près satisfaisants en présence d'argent, exacts à $\pm$ 0,1 — 0,4 % près avec le plomb, très exacts avec le cadmium, pour le manganèse l'erreur moyenne est de $\pm$ 0,1 % ; enfin, la séparation du mercure d'avec l'aluminium, le cobalt le zinc, le chrome est parfaitement réalisable (49).

Le cupferronate de mercure est décomposé par NO^3H N à chaud.

On a proposé l'usage d'hydrosols de cupferronate de Hg pour le dosage néphélométrique. Le procédé n'est pas applicable en présence d'argent ou de plomb. La solution ne doit pas contenir plus de 0,5 mol-gr/litre de NO^3H libre. On précipite par une solution fraîche de cupferron à 5 % que l'on ajoute goutte à goutte en agitant. En macrométhode, il faut dans ces conditions 2,5 cm^3 de réactif pour chaque décigramme de Hg. Le réactif d'odeur très désagréable s'altère très rapidement. Il ne donne pas de bon résultat en microméthode : aucune sensibilité. Il est peut-être utilisable en macro-analyse pour isoler Hg, le composé obtenu doit être dosable chromométriquement ou par une autre technique volumétrique.

Conclusions.

De plusieurs centaines de mesures photonéphélométriques effectuées au Vernes sur les milieux troubles donnés par des réactions très différentes, nous retiendrons les conclusions suivantes concernant le microdosage de Hg.

Pour ce qui est des réactions :

Certaines sont inapplicables en milieu chloruré sodique, la plupart ne sont pas spécifiques.

Parmi celles qui le sont, il en est de non quantitatives (réactif Tanret).

L'unique qui soit à la fois spécifique et quantitative n'est pas sensible à l'échelle microanalytique (réactif de Nessler). Quelque soit le milieu trouble envisagé, même dans le cas de la réaction la plus favorable (Nessler),

il ne semble pas exister de relation intelligible entre l'absorption et la concentration du milieu en élément à doser.

C'est qu'en effet l'état colloïdal, quand il existe, se modifie rapidement en fonction du temps, de la température, du Ph, du Rh^2, de la lumière aussi semble-t-il dans le cas du Nessler. Il en résulte finalement une évolution du sol, une maturation rapide du colloïde, aboutissant à un floculat qui sédimente. Ces transformations physico-chimiques de la taille et de la charge des micelles entraînent des variations continues des propriétés optiques des sols envisagés (76).

D'autre part, le milieu n'est pas dans un état colloïdal identique, suivant la concentration et il semble exister toutes les étapes conduisant du sol vrai au précipité cristallin vrai, en passant par les émulsions au fur et à mesure que cette concentration augmente.

On peut penser à stabiliser le sol obtenu par adjonction d'un colloïde protecteur. C'est même là un procédé indispensable dans certains cas pour obtenir et maintenir l'état colloïdal. Bien entendu, le sol ainsi préparé, évolue moins vite (3). Mais cette relative stabilité il la doit au colloïde protecteur qui, lui, a été choisi parmi les sols naturellement stables, hydrophiles ; et la stabilité du système total est d'autant plus grande que la proportion de colloïde hydrophile protecteur est plus élevé. Ce dernier ne se borne pas à stabiliser le milieu trouble, il introduit également une absorption ou une diffusion propre, et étant donné ses proportions par rapport au colloïde hydrophobe, la part qui lui revient dans l'absorption totale, est parfois beaucoup plus grande que celle de l'élément à doser lui-même (ceci surtout pour les très faibles concentrations de mercure).

La conséquence optique de l'addition d'un colloïde protecteur est donc de transformer une mesure absolue en une mesure relative. Nous échangeons une grandeur mesurable ou *quantité* contre une grandeur repérable ou *scalaire*, ce qui diminue la précision de la mesure.

C'est là une difficulté que nous rencontrerons en colorimétrie avec réactifs colorés, mais ici la différence est faible.

Au contraire, dans le cas de la néphélométrie avec

colloïde protecteur, cette transformation de grandeur porte sur des valeurs telles que les conséquences en sont absolument désastreuses. Si, par exemple, nous considérons des solutions de concentration 1, 2, 4, 10 et que nous supposions l'absorption proportionnelle à ces concentrations, la mesure optique se traduira par des chiffres qui sont entre eux comme 1, 2, 4, 10. Si le colloïde protecteur absorbe 50 % de la lumière incidente, comme il est en quantité fixe, sa part d'absorption sera égale au maximum des chiffres précédents soit : 10 ; il nous faut, en effet, pouvoir stabiliser le colloïde à concentration maximum. Les chiffres lus seront alors entre eux comme 11, 12, 14, 20. On voit apparaître ici l'effet d'inertie optique de la grande absorption due au colloïde protecteur qui noie les faibles variations introduites par la dose variable du corps à évaluer.

Mais en fait, l'absorption suit une loi qui se rapproche plus ou moins du type exponentiel par suite la part due au colloïde protecteur est encore beaucoup plus grande qu'il ne paraît dans le raisonnement précédent. Pour des concentrations faibles, nous avons pu constater que la présence de l'élément à doser passe inaperçue.

L'appareil que nous avons employé pour toutes ces mesures a toujours été le photonéphélomètre de Vernes. Il est de manœuvre aisée et rapide. Le volume de sa cuve est très petit (3 cm^3), mais celle-ci est assez délicate et craint les solutions alcalines (Na OH du Nessler). Une propreté méticuleuse est de rigueur. C'est un appareil comparateur donc totalement insensible aux variations de flux lumineux. Il est à faisceaux dirigés, donc très lumineux, ce qui est surtout appréciable en néphélométrie, car en photométrie il y a avantage à opérer avec le minimum d'éclaircissement. On diminue ainsi la fatigue de l'œil qui est considérable dans le cas d'emploi prolongé et on en augmente la sensibilité (principe du polarimètre à *pénombre* de Laurent). En effet, c'est finalement l'œil qui apprécie l'égalité d'intensité de teintes, c'est là le point faible de cet appareil, la mesure est subjective. Et quand on utilise le Vernes en photo colorimètre, ce qui nous était possible avec le grand modèle à tourelle, à verres colorés n° 536, que nous avions entre les mains, on s'aperçoit que pour cet usage

la sensibilité est finalement du même ordre que celle obtenue avec le colorimètre de Dubosecq ou avec la méthode par dilution dans des tubes à essai puis examen au comparateur de Valpole, c'est-à-dire très insuffisante pour un microdosage.

Le défaut de l'appareil est de ne pas être à cellules photo-électriques et de faire dépendre les valeurs trouvées de l'acuité visuelle de l'opérateur.

Instabilité des produits de réaction, influence des facteurs physiques externes et du temps, lois incertaines concernant l'absorption lumineuse en milieux troubles, difficulté de stabiliser les sols sans nuire à l'appréciation des concentrations en jeu, peu de sensibilité des appareils de mesure directe à l'œil, telles sont les imperfections capitales d'une méthode décevante.

Voilà, nous en semble-t-il, assez pour la rejeter définitivement dans tous les cas où l'on peut tenter un dosage par tout autre procédé.

CHAPITRE II

RÉACTIONS COLORIMÉTRIQUES DU MERCURE

Colorimétrie.

Les colorimètres usuels à lecture directe par l'œil de l'opérateur (type Dubosq), ne présentant pas la sensibilité requise, nous avons immédiatement envisagé les appareils à cellules photoélectriques (65).

Le montage préférable eut compris : 2 cellules photoélectriques montées en opposition — un dispositif optique de répartition de l'éclairement (coin photométrique) — lecture au galvanomètre fonctionnant comme appareil de zéro. Ainsi se trouvent éliminés : le courant initial de la cellule, l'influence de la température, le vieillissement des cellules, les variations d'intensité et de longueur d'onde de la source lumineuse, la confusion dans le fonctionnement du galvano d'un petit arc avec sa tangente. Plusieurs appareils ont été établis sur ce principe du comparateur ; citons celui de Székely-Schwarz fabriqué chez Jouan, celui de Prolabo, etc... En fait, la difficulté de compenser deux cellules qui ne peuvent pas être rigoureusement identiques, fait que ces appareils ne présentent pas une précision très supérieure à ceux à cellule unique.

Nous n'avons pu nous procurer que l'appareil de Hellige qui ne possède qu'une seule cellule et une source lumineuse alimentée par le secteur ; la lecture se fait

avec un milli ampèremètre à aiguille. La cellule subit à tel point les fluctuations d'éclairement que toute lecture est impossible à certaines heures de la journée en raison des variations de tension du secteur.

Aussi, avons-nous dû construire, de toutes pièces, sous la direction éclairée de M. le professeur Lapp, un colorimètre dont voici les principales caractéristiques :

Appareil du type Hellige à une seule cellule photosensible, à couche d'arrêt au sélénium (nous n'avons pu nous en procurer deux) que l'on fait débiter dans la partie rectiligne de sa caractéristique. L'influence de la température est pratiquement négligeable. Celle de la fatigue de la cellule l'est aussi si l'on prend soin de ne pas trop prolonger la mesure.

Le gros écueil était d'assurer la fixité de la source lumineuse qui doit être rigoureusement constante en intensité et λ des radiations émises.

Nous avons d'abord essayé le secteur alternatif 110 V et une lampe de 50 bougies (très mauvais résultats), puis une lampe auto 12 V, 4 A, 50 bougies avec coupelle, alimentée par transformateur dévolteur, nous espérions que l'inertie calorifique du filament (qui est relativement gros) et l'influence du dévoltage abaisseraient la modulation lumineuse. Les résultats furent encore peu satisfaisants. La fixité de la source lumineuse a, par contre, été obtenue d'une façon remarquable, par la même lampe auto alimentée par accumulateurs, 12 V, 120 Ah débitant dans la partie rectiligne de leur courbe représentative de décharge. Un rhéostat d'absorption, très sensible, permet d'ajuster l'éclairement à la valeur voulue. Pratiquement 1 A (soit 25 bougies) suffit largement.

La réserve d'éclairement permet l'usage de diaphragmes et de filtres colorés que l'on peut placer s'il y a lieu avant ou après, l'une des deux cuves d'absorption que l'on utilise au choix, soit :

La plus petite ayant 5 mm d'épaisseur et 5 cm^3 de capacité.

La plus grande : épaisseur 30 mm, contenance 60 cm^3.

La lecture se fait à l'aide d'un galvanomètre très sensible et très amorti. La cellule débite et le galvano ne fonctionne pas comme appareil de zéro. Mais, comme la lecture se fait, selon la classique méthode optique de

Poggendorf, sur une échelle de verre dépoli, placée à 2 *mètres* du miroir du galvano, on peut bien confondre un arc avec sa tangente et admettre que ce n'est pas le fonctionnement du galvano qui limite la précision des mesures.

On élimine le courant de fond de la cellule, en opérant de la façon suivante :

1° Appareil dit au zéro, la cellule est dans l'obscurité complète. On règle le spot du galvano au zéro de l'échelle.

2° Appareil sans cuve : absorption nulle ; on règle l'éclairement de façon à amener le spot au 30 de l'échelle.

3° Mesure, on interpose la cuve entre la source lumineuse et la cellule ; on lit sur l'échelle, par exemple 25. La déviation que nous représenterons toujours par la lettre Δ due à l'absorption est donc : 30—25 = 5.

Remarque. — Quand l'appareil est dit au zéro, la cellule est totalement masquée par un diaphragme plein, mais la lampe est allumée. Ce procédé doit être préféré à l'allumage, extinction de l'ampoule, car celle-ci met à atteindre sa température limite de fonctionnement un temps au bout duquel la fatigue de la cellule commence à se manifester.

Après une mise au point fort longue, nous avons pu enregistrer des résultats très supérieurs à ceux donnés par l'appareil d'Hellige et ce, tant du point de vue sensibilité (galvano) que stabilité (accus). Nous avons pu vérifier avec une solution colorée suivant la loi de Beer-Lambert (MnO^4K dilué) que la cellule travaillait bien dans la partie rectiligne de sa caractéristique.

Grâce à cet appareil, nous avons pu aborder avec fruit l'étude expérimentale des réactions colorées de Hg.

Les réactions utilisées ont toutes lieu avec le mercure ionisé le plus souvent à l'état de cation Hg^{++} parfois sous forme de cation Hg^{+}.

Ces réactions appartiennent soit :

A la chimie minérale pour quelques-unes d'entre elles.
A la chimie organique pour la grande majorité.
A la chimie biologique pour un seul cas.

Colorimètrie du mercure avec réactifs minéraux.

La bibliographie est extrèmement pauvre sur ce sujet et ne nous offre que deux exemples, d'ailleurs fort imprécis.

1° Complexe Cu I Hg^2.

Signalé par E. Peregoud et E. Kouzinina qui s'expriment ainsi : « Dissoudre l'anneau de I^2 Hg (préparé préalablement) dans une solution d'iodure de potassium, puis agiter avec un mélange de SO^4Cu et SO^3Na^2, ce qui donne le complexe Cu I Hg^2 qui colore la suspension. On compare la coloration avec celle d'une suspension type » (48).

Etant donné l'absence totale de renseignements touchant le mode opératoire suivi nous avons dû procéder à de très nombreux essais infructueux avant de parvenir à une technique correcte qui consiste à ajouter les réactifs dans l'ordre suivant :

IK + SO^3Na^2 + Cl^2Hg → ↓ rouge qui se dissout + So^4Cu → rouge lentement à froid, plus vite à chaud. Cette coloration est thermostable. Dans cet essai, il s'agit de

IK 20 %	3 gouttes
So^3Na^2 sat	1 cm^3
Cl^2Hg 1 mg/cm^3...	1 goutte[2]
So^4Cu sat	1 goutte
H^2O dist. q.s.p. ...	10 cm^3

En dessous d'une concentration de 50 γ par cm^3 de Hg, la réaction n'a pas lieu. La réaction est donc très peu sensible. En outre, on n'obtient pas une solution limpide apte à la colorimètrie mais un milieu trouble qui se sédimente très vite.

Le précipité formé est cristallin, également impropre à la photométrie.

2° Réactions avec les sulfocyanures alcalins de zinc et de cobalt.

Signalées en 1939 par A. Martini (43).

$[(CNS)^4Zn]K^2$ et $[(CNS)^4Co]K^2$ réagissent avec Hg^{++} et Hg^+

Sensibilité 10 γ de Hg. Au-dessous de cette dose, il convient d'utiliser des solutions évaporées traitées par du collodion.

N'ayant pu nous procurer les réactifs, nous n'avons pas étudié expérimentalement cette réaction sur laquelle nous n'avons trouvé aucun renseignement dans les traités classiques. Tout ce que nous pouvons dire, c'est que Wenger et Gutzeit signalent l'emploi inverse des sulfocyanures alcalins de Hgtype $[(CNS)^4Hg]\ K^2$ pour déceler le zinc sous forme de $[(CNS^4)Hg]\ Zn$ précipité blanc cristallin. Il n'indique pas si la précipitation est quantitative. Il s'agirait d'après ces deux auteurs d'une réaction induite, d'un phénomène de sensibilisation chimique.

Colorimétrie organique du mercure.

Alors que la bibliographie concernant la colorimètrie purement minérale de Hg est presque inexistante, de très nombreux auteurs se sont, au contraire, occupés des combinaisons organo-mercurielles colorées.

Trois types principaux de corps organiques proprement dits, et une substance biochimique peuvent servir de réactifs colorimétriques de Hg sous sa forme Hg++.

Réactifs organiques proprement dits.

1° Carbazides et Carbazones.

A) Dosage colorimétrique par la diphénylcarbazide ou réactif de Cazeneuve.

Réactif d'abord utilisé par Cazeneuve pour la recherche du mercure en l'absence d'autres métaux lourds (11).

Stock et E. Pohland étudient le microdosage en 1926 (62).

Travaux repris en 1930 par Thilenius et Winzer (69), puis poursuivis par Alexeewki en 1932 (1).

En 1933 Dubsky et Trtiltch (17), utilisent la diphénylcarbazide et la diphénylcarbazone comme indicateurs en volumétrie.

K.-H. Slotta et R.-R. Jacobi (59), avaient indiqué la préparation de réactifs à la diphénylcarbazide et à la diphénylcarbazone en 1929.

B) Dosages volumétriques ou colorimétriques de Hg avec la diphénylthiocarbazone ou dithizone.

Indiqués en 1935 par H. Fischer et Grete Leopoldi (21), qui donnent une technique précise étudiée au point de vue colorimétrique par Liebhafsky et Winslow en 1937 (39).

Etendus par d'autres auteurs aux dosages d'autres métaux lourds : argent, plomb.

En 1939, Alexeiev (2), a précisé les conditions du dosage du mercure par ce réactif en présence d'autres cations.

Llacer (40), a utilisé la dithizone pour tenter le dosage du mercure dans les liquides biologiques (urine).

C) Dosages par la S diphénylcarbazide étudiés par Lavid et Smith en 1939 (37).

2° P. diméthyl-aminobenzal-rhodamine utilisée par N. Strafford en 1937 pour tenter le dosage du mercure dans les matières organiques (63).

3° L'iodomercurate de tétraméthylthionine dérivé du bleu de méthylène par G. Bouilloux en 1940 (6).

1° Groupe des carbazides et carbazones.

A) Diphénylcarbazide et diphénylcarbazone.

1° Diphénylcarbazide

$$O = C \begin{cases} NH - NH - C^6H^5 \\ NH - NH - C^6H^5 \end{cases}$$

Les sels de Cu^{++}, de Hg^{++}, de Fe^{+++}, les chromates la réduisent en diphénylcarbazone par remplacement de 2 g f — NH par le cuprum Cu^{++}, le mercurosum Hg^{+}.

D'après Stock et Polhand, on peut doser 1/1000 de mg de mercure par le fait que les solutions neutres de sels de Hg sont colorées en bleu violet par la diphénylcarbazide. On peut ainsi déceler 5/10.000 de mg de mercure à l'état de Chlorure mercurique en solution dans 2 cm^3, soit 1 partie pour 4 millions de parties d'eau.

Le réactif est une solution alcoolique saturée de diphénylcarbazide qu'on a fait recristalliser dans l'alcool si

nécessaire, solution incolore ou un peu jaunâtre. On amène la solution aqueuse à essayer à 2 cm^3 dans un tube de 0,8 cm de diamètre et 5 cm de long ; on y ajoute 4 gouttes de réactif. On compare la coloration avec des solutions de titres connus.

La solution à 1/100 de mg est presque opaque au-dessus de 1/1000 de mg, il faut diluer ; celle à 1/50.000 de mg est à peine colorée.

Par agitation de la solution aqueuse avec C^6H^6, CCl^3H, CCl^4, la recherche est encore plus sensible. Cependant, elle perd en certitude, car la solution de diphénylcarbazide préparée avec ces solvants se colore à l'air en rouge-violet même en l'absence de Hg.

Les solutions colorées de Hg diphénylcarbazide se décolorent à la lumière en quelques heures en donnant un précipité. A l'obscurité, elles se conservent pendant plusieurs jours dans modification.

Si la solution est faiblement acide, on y ajoute d'abord un peu de solution saturée à froid d'acétate de sodium.

La réaction est impossible en milieu fortement acide ou alcalin.

Elle est gênée par Zn, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Ag, Au, les cyanures, les bromures, les iodures.

Sont sans influences Na, K, NH^4, Hg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn les fluorures, les chlorures, les sulfates, les nitrates, les carbonates, les acétates, les oxalates.

L'addition d'alcool amplifie énormément la coloration (62).

En 1930, Thilenus et Winzer reprennent les travaux de Stock ; ils ont établi que contrairement aux affirmations de Stock, l'addition d'urée ou d'acétate d'ammonium était inefficace pour contrarier l'action floculante des ions H+. Ils utilisent pour leur titrage une solution alcoolique concentrée étendue au 1/10, sans nous indiquer la quantité de réactif employé. Ils dosent colorimétriquement en étalonnant avec des solutions de carmin d'indigo de titres connus, en admettant pour celles-ci comme exacte la loi de Beer. Les observations se font avec une lumière filtrée au moyen d'une solution de bichromate de potassium ayant une épaisseur de 1 cm, ceci afin de mesurer les différences d'intensité plus faciles à déterminer que les différences de coloration.

Les solutions de comparaison, titrées, sont faites avec Cl^2Hg pur (69).

Alexeewki utilisant le procédé en 1932 pour doser Hg dans l'air constate l'instabilité du composé mercure diphényl-carbazide et indique une durée ne devant pas excéder 5 à 10 minutes pour la colorimétrie (1).

En 1933, J.-V. Dubsky et J. Trtiltch utilisent la diphénylcarbazide et la diphénylcarbazone comme indicateurs en volumétrie. Ils signalent que pour cet usage la sensibilité est plus grande avec la diphénylcarbazone qu'avec la diphénylcarbazide (17).

Nous avons étudié systématiquement la réaction à la diphénylcarbazide, puis celle donnée par la diphénylcarbazone.

Nos essais ont porté sur de la diphénylcarbazide RP. et sur le même réactif Merk, mais la préparation de ce composé ne présente pas de difficultés spéciales.

Nous avons préparé la diphénylcarbazone à partir de notre diphénylcarbazide. Comme nous ne possédions que quelques grs de ce dernier réactif, nous avons divisé les doses indiquées plus loin par 20. Nous avons donc opéré sur 1 gr. 20 de diphénylcarbazide, soit 0,005 mol. gr.

Voici d'ailleurs les procédés de préparation de réactifs à la diphénylcarbazide et à la diphénylcarbazone, tels qu'ils ont été indiqués par Slotta et Jacobi (59) en 1929, aucun auteur ne s'étant ,à notre connaissance, occupé de cette question depuis cette époque.

A) *Diphénylcarbazide* C^6H^5 NH-NH-CO-NH-NH-C^6H^5.

On place dans un ballon à fond rond de 250 cm^3 en verre d'Iéna, 14 gr. (0,23 mol) d'acide urique finement pulvérisé et desséché 3 heures à l'étuve à 100° avec 40 gr. (0,37 mol) de phénylhydrazine, fraîchement distillée. On chauffe le ballon muni d'un tube de condensation à 155° au bain d'huile pendant 2 h. 1/4, ce qui donne un abondant dégagement de gaz ammoniac. Après avoir retiré le ballon du bain d'huile, on ajoute au produit huileux, chaud, de couleur jaune d'or, 250 cm^3 d'alcool à 95°. La diphénylcarbazide précipite partiellement ; on verse dans un vase à précipité de 600 cm^3 la solution alcoolique et l'on fait bouillir 1/4 d'heure jusqu'à dissolution com-

plète ; on filtre, puis on refroidit rapidement avec un mélange de glace et de sel marin afin d'obtenir une bouillie cristalline, blanche. On essore après 1/2 heure, on lave deux fois à l'éther, on dessèche à l'air libre.

Le rendement donne 33 gr., soit 89 %.

Les eaux-mères par concentration sous pression réduite peuvent encore fournir 7 gr. de produit.

Le réactif de Cazeneuve proprement dit est une solution de diphénylcarbazide à 2 % dans l'alcool à 95°, c'et-à-dire une solution saturée à froid. Ce réactif s'altère assez rapidement (2 ou 3 jours), il prend une teinte rouge absolument identique à celle de la diphénylcarbazone et au bout d'un temps très long (trois, quatre mois), il donne la même réaction avec Hg^{++} que la dyphénylcarbazone, mais beaucoup moins intense.

La diphénylcarbazide en solution alcoolique s'oxyde donc spontanément en diphénylcarbazone et cela même en flacon bouché. Dans la solution oxydée, nous n'avons pu caractériser ni aldéhydes, ni acide acétique.

B) *Diphénylcarbazone* :

$$O = C \begin{cases} NH - NH - C^6H^5 \\ N = N - C^6H^5 \end{cases}$$

Préparation. — 1er *procédé.* Dans un vase à précipité de 1.000 cm^3 en verre d'Iéna, mettre 24 gr. (0,10 mol) de diphénylcarbazide. Faire dissoudre dans 200 cm^3 d'alcool à 96° à chaud 1/4 d'heure et agiter — la dissolution est difficile. A la solution chaude ajouter rapidement et en une seule fois en agitant fortement 20 gr. de KOH finement pulvérisée, puis toujours en agitant : 20 cm^3 d'H^2O^2 à 3 %. La masse mousse fortement et peu à peu le sel de potassium de la diphénylcarbazone se sépare. Après 5 minutes, ajouter, en agitant, 260 cm^3 de SO^4H^2N. Verser la masse cristalline séparée dans un récipient de 3 litres, y mettre 3 litres d'eau pour dissoudre SO^4K^2 ; refroidir, essorer. Laver à l'eau, dessécher à l'étuve.

Rendement produit brut 15-17 gr. Purifier par dissolution à chaud dans 70-75 cm^3 d'alcool. Rendement produit pur : 12 gr., soit 50 %. Les eaux-mères contiennent encore 2 gr. de produit.

2e *Procédé.* Le produit brut obtenu par réaction de la phénylhydrazine et de l'acide urique est dissout ,à chaud, dans 320 cm³ d'alcool à 96°. Verser dans un récipient de 3 litres préalablement chauffé et ajouter en une seule fois, en agitant fortement, 35 gr. de KOH pulvérisée et aussitôt après 30 cm³ d'H^2O^2 à 3%. Opérer ensuite comme précédemment.

Rendement produit brut : 35-40 gr. Purifier par dissolution à chaud dans 150-175 cm³ d'alcool.

Rendement produit pur : 28-32 gr.

Nous avons utilisé le premier procédé appliqué au 1/20 des doses ci-dessus indiquées.

Dans un but de purification, nous avons fait une solution saturée du produit terminal dans 4 cm³ d'alcool à 96° au bain-marie bouillant. Par refroidissement, tout se prend en masse et on obtient une substance poreuse qui ne dissout à froid que dans une assez grande proportion d'alcool fort : 15 cm³ environ pour 0 gr. 75 de produit raffiné, sec, théorique. Cette solution saturée à froid nous a servi de solution de base pour tous nos essais. C'est celle que dans ce texte nous dénommons « solution pure ». Elle semble stable, inaltérable.

Résultats de l'étude expérimentale de la Hgdiphénylcarbazide.

Le réactif est incolore. C'est une solution à 2% de diphénylcarbazide dans l'alcool à 95°. Nous l'avons toujours employé à la dose de 10 gouttes dans chaque essai.

1° La coloration n'atteint son maximum qu'après un certain temps.

2° Puis elle disparaît très vite sous les UV,
assez vite à la lumière,
beaucoup plus lentement à l'obscurité, en même temps se produit un floculat qui précipite.

3° La Hgdiphénylcarbazide n'est pas fluorescente aux UV (examen dans un tube de quartz).

La diphénylcarbazide, au contraire, présente une fluorescence violet intense.

4° La Hgdiphénylcarbazide a tendance à se localiser sur les parois de la cuve. Ce phénomène est sans doute une adsorption ; il est très rapide et conduit à toujours mettre le réactif dans la solution à titrer et à ne jamais opérer inversement. La cuve se colore, surtout avec des solutions très étendues en mercure, inférieures à 5γ/cm³. On doit rincer la cuve à l'alcool à 95° après chaque mesure. Ce n'est toutefois pas suffisant et après quelques dosages, 4 ou 5, il est nécessaire de la nettoyer avec une solution fortement oxydante : $H^2O^2 + ClOH \longrightarrow O$, seul procédé qui se soit révélé vraiment efficace.

5° Il ne semble pas y avoir de relation nette entre la concentration en Hg++ de la solution et l'intensité de teinte obtenue. Voici, à ce propos, quelques chiffres obtenus au Vernes, ceux fournis par le colorimètre photoélectrique ne sont pas plus explicites :

T + 15°	Diaph. 2 Ecran α	Surcharges O/A Ecran violet	Lecture après
H^2O pure....	155		
0,125γcm³. ..	167	165	30'
0,25.	165	163	40'
0,50.	163	163	50'
1,00.	161	162	60'
1,25.	166	165	70'
2,50.	171	166	80'
5.....	183		90'
10.....	235		100'
1 mg/cm³. ..	281		1 heur.
	246		3 —

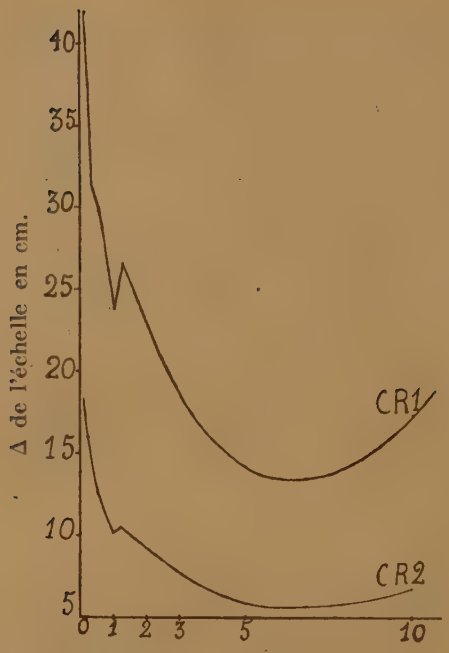


Fig. 1.

Influence de la dilution avant la réaction.

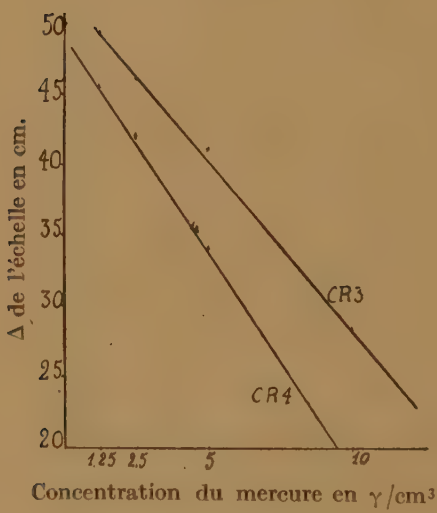


Fig. 2.

Influence de la dilution après la réaction.

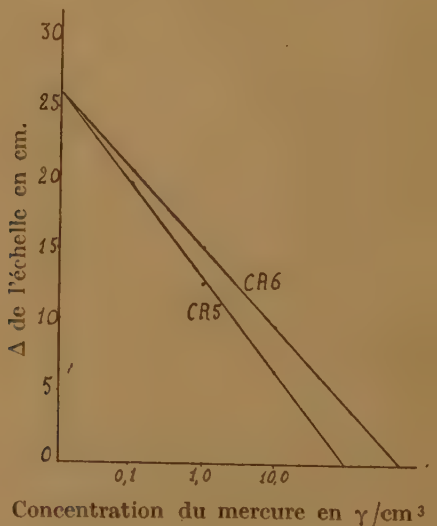


Fig. 3.

Influence de la concentration en réactif.

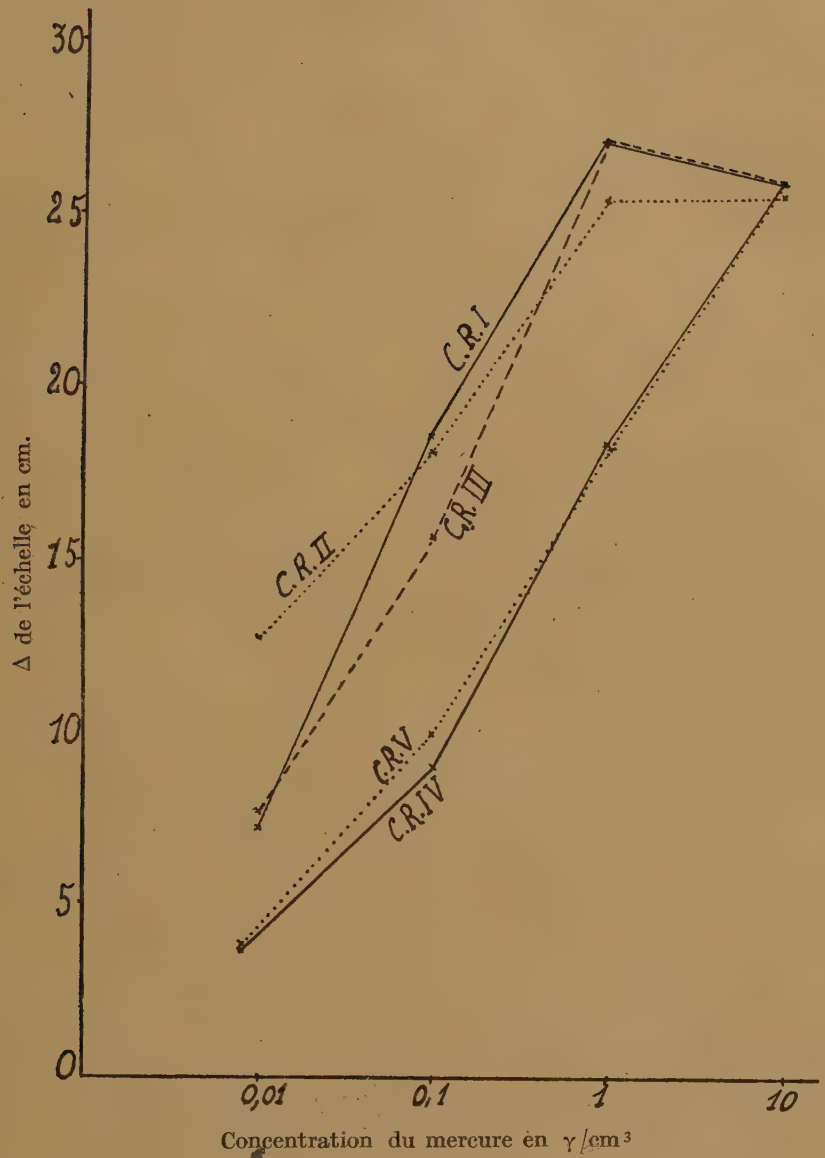

30
25
20
15
10
5
0
Δ de l'échelle en cm.
C.R.I
C.R.II
C.R.III
C.R.IV
C.R.V
0,01
0,1
1
10
Concentration du mercure en γ/cm³

Fig. 4.

Dans une autre série expérimentale on a :

T + 15°	Diaph. 2	Surcharges O/A	Ecran α
H^2O pure..	155	après	
0,125 γ/cm³	161	1 h.	L'intensité décroît
1 γ/cm³...	161	1 h.	Intensité maximum
10 γ/cm³..	245	1 h.	Intensité croît encore

Pour 1 mg/cm³ le maximum ne peut être déterminé avec précision, car il se produit un floculat qui est presque entièrement sédimenté 1 h. 1/2 après le début de la réaction.

On voit donc que :

6° La vitesse de réaction semble varier suivant la concentration. En première approximation le maximum est plus vite atteint avec des solutions très diluées en Hg^{++} qu'avec celles un peu plus concentrées.

7° Influence du pH.

Milieu ClH décoloration immédiate. Tous les acides font de même.

Milieu NaOH rose intense, toutes les bases fortes font de même. La sensibilité est fonction du pH. D'après Cazeneuve, elle diminue avec l'augmentation de l'acidité. En solution nitrique 0,2 N la réaction est spéciale de Hg^{++}, en l'absence ou après réduction des chromates et molybdates. En solution neutre ou acétique, d'autres métaux lourds Cu, Fe, Co réagissent également.

Les chlorures abaissent la sensibilité car $HgCl^2$ est très peu dissocié.

Limite de perceptibilité : 1,0 γ Hg en sol. NO^3H 0,2 N.

Limite de dilution : 1/50.000, soit 20 γ /cm³ en sol. NO^3H 0.2 N.

En solution acétique ou neutre la limite de perceptibilité monte à 0,1γ Hg, mais la spécificité est moindre.

Il est à remarquer que la disparition de teinte en milieu acide et le virage au rose intense en milieu basique avec

passage en milieu neutre ou acide faible, par une coloration violette sont parfaitement reversibles et ce composé présenterait peut-être un intérêt comme indicateur de Ph.

8° Influence du RH^2 :

H^2O^2 —— rien
SO^3Na^2 —— rien
HCHO —— rien

En milieu sodé, virage au rose dû aux ions OH^1.

En milieu acide, décoloration dû aux ions H^+.

La Hg diphenylcarbazide n'est pas non plus réduite par le réactif de Labat.

2° *Etude de la Hgdiphénylcarbazone.*

Nous avons fait nos premières mesures à l'aide d'un réactif préparé comme il a été dit par oxydation de la diphénylcarbazide en milieu alcalin par H^2O^2. On obtient ainsi « le réactif pur » que nous avons utilisé à la dose de 10 gouttes par mesure et pour 100 cm^3 de solution, soit 1 goutte pour 10 cm^3.

Résultats expérimentaux.

1° Réaction presque instantanée avec Hg^{++}.

Mesure au Vernes. Diaph. : 2. Surcharges O/A T + 15°.

1/10 γ /cm^3	166	après	5'	soit	Δ = 22
—	168	—	20'	—	24
—	168	—	3 h.	—	22

avec l'écran 5 pour la même dose, on a :

295	—	5'	soit	Δ = 151
302	—	20'	—	158
303	—	3 h.	—	159

L'appareil photo-électrique indique la même stabilité de coloration. Le maximum est atteint presque immédiatement.

2° Grande sensibilité. Etablissement de la courbe représentative d'absorption au colorimètre photo-électrique. Fig. 1.

Lecture après

Titre solut. en essai	5'		15'		3 h.	
	filtre jaune clair	pas de filtre	filtre jaune clair	pas de filtre	filtre jaune clair	pas de filtre
10 /cm³	6,8	17,3	6,8	17,2	6,5	15,9
5.....	5,7	14,2	5,8	14,2	6,3	16,2
2,5 ...	8,5	21,9	8,5	21,9	7,9	20,4
1,25 ..	10,4	26,6	10,5	26,5	12,5	29,5
1.....	10,1	23,9	10,0	24,1		
0,5 ...	12,5	29,9	12,7	29,9		
0,25 ..	16	31,5				
0,125 .	18,1	42				
	CR 2	CR 1				

La lampe étant réglée pour donner 45 sans cuve.

3° Etude de la dilution après réaction, pas de filtre. Fig. 2.

Concentr. 20 cm³ à 10γ/cm³ + 20 gouttes R au 1/10.

10 γ/cm³	28,5		
5 γ/cm³ solut. précéd 1/2 après réaction		41	CR3
2,5 γ/cm³	—	46	
1,25 γ/cm³	—	49,2	
Sans cuve.		50	

Concentr. 20 cm³ à 10γ/cm³ + 2 gouttes R pur.

10 γ/cm³		18,5	CR4
5 γ/cm³ solut. précéd 1/2 après réaction		34	
2,5 γ/cm³	—	42	
1,25 γ/cm³	—	45,5	
Sans cuve.		50	

4° Étude de la dilution du réactif :

1 goutte R. pur		10 gouttes R 1/10
sans cuve.....	25,5	
eau pure	22,7	
+ 1 goutte R.p.		

10 cm³ 1/10 γ/cm³ + 1 goutte Rp.	**19,7**	CR5
10 cm³ 1 γ/cm³ + 1 goutte Rp.	**12,4**	
20 cm³ 1 γ/cm³ + 2 gouttes.	12,5	
Solut. précédente 1/2.	17,0	
10 cm³ précédente 1 goutte Rp.....	16,5	
10 cm³ à 10 γ/cm³ = 1 goutte Rp.	**6,4**	
Eau + 10 gouttes R 1/10	19,2	CR6
10 cm³ 1/10 γ/cm³ + 10 gouttes R/1/10.	**20,3**	
10 cm³ 1 γ/cm³ + 10 gouttes R 1/10. . .	**15**	
10 cm³ 10 γ/cm³ + 10 gouttes R 1/10. .	**9,5**	

On voit que la courbe représentative d'absorption, fig. 3, est sensiblement celle d'une fonction exponentielle. L'échelle des abscisses est logarithmique.

Cependant, on s'aperçoit que, pour une concentration d'1 γ/cm³ et avec dilution avant ou après la réaction, la C.R. présente un point aberrant (fig. 1) ; on notera aussi toute l'influence de la quantité de réactif ajouté, ce qui tient à sa coloration propre (fig. 2). Nous avons alors cherché quelle était la quantité de diphénylcarbozone strictement nécessaire à la réaction et cela pour des concentrations allant de 0,01 γ/cm³ (concentration pour laquelle la réaction est encore sensible à la cellule photoélectrique) à 10 γ/cm³.

L'étude a été faite avec la grande cuve. Appareil sans cuve $\Delta = 30$. Nous avons d'abord fait la courbe représentative avec 12 gouttes de R.p. Les dilutions ont été réalisées de la façon suivante :

Concentration 10 γ/cm³ — 100 cm³ de solution 10 γ/cm³ à partir d'une solution à 1 mg/cm³, soit :

1 solution à 1 gr. 353 % de Cl^2Hg.
1 γ/cm³ 10 cm³ solut. 10 γ/cm³ + H^2O q.s.p. 100 cm³.
0,1 cm³ 0,1 cm³ —
0,01 cm³ 10 cm³ solut. 1 γ/cm³ + H^3O q.s.p.
Les résultats sont réunis sur la fig. 4.

Concentration en γ/cm^3.	0,01	0,1	1	10
Lecture avec solut. pure.	27,2	28,1	28,5	27,5
Lecture avec solut. + 12 gttes. R.p.	20,0	9,5	1,3	1,5
Lecture avec sol. + 12 gttes Rp	20,0	9,5	1,3	1,5
Δ.	7,2	18,6	27,2	26,0

CR I

Nous avons alors essayé le réactif dilué au cinquième ajouté lentement goutte à goutte jusqu'à Δ maximum.

Concentration en γ/cm^3.	0,01	0,1	1	10
Lecture avec solut. pure.	28,5	28,2	28,0	28,1
Lecture maximum.	15,7	10,0	2,5	2,5
Δ maximum.	12,8	18,2	25,5	25,6

CR II

Nombre gouttes R. 1/5.	30	15	15	20
Δne ↗ plus à partir de la. . . .	27e gtte	13e	13e	26e

On voit qu'il faut presque autant de réactif avec 0, 1 γ/cm^3 qu'avec 10 γ/cm^3.

Nous avons recommencé avec du R. au 1/10. Les chiffres trouvés sont :

Concentration en γ/cm^3.	0,01	0,1	1	10
Lecture avec solution pure. . . .	28,0	28,0	28,0	28,0
Lecture maximum.	20,3	22,3	0,8	2
Δ maximum.	7,7	15,7	27,2	26,0

CR III

Nombre de gouttes R 1/10 . . .	63	35	34	62
N'augmente plus à partir de la 60 gtte	32	32	59	

Cette expérience montre qu'il faut plus de réactif pour 0,01 γ/cm^3 que pour 10 γ/cm^3.

Nous avons recommencé la même expérience, mais en brassant énergiquement le mélange alors que les deux expériences précédentes avaient été faites sans brassage :

Concentration en γ/cm^3.	0,01	0,1	1	10
Lecture avec solution pure. . . .	28,2	25,0	22,8	28,0
Lecture maximum.	24,5	16,0	4,5	2,0
Δ maximum.	3,7	9,0	18,3	26,0

CR IV

Nombre de gouttes R 1/10 ...	55	25	30	45
Δ n'augmente plus à partir de la	50e	20e	20e	35e
Δ augmente par effet du colorant à partir de la	54e	35e	37e	50e

Cet effet est extrêmement faible, il ne se manifeste que pour une dizaine de gouttes puis cesse jusque vers 130 gouttes où il reprend avec beaucoup plus d'intensité.

Nous avons recommencé avec 125 gouttes ajoutées à 100 cm³ de solution, bien agitée, puis dosée.

La forme de la GR est la même, les valeurs sont :

Concentration γ/cm³.....	0,01	0,1	1	10
	3,8	10,0	18,1	26

CR V

3 cm³ de R au 1/10 ajoutés en une fois à la pipette, donnent après agitation, sensiblement, la même courbe.

Nous avons recommencé avec 1,5 cm³ de R au 1/5, ce qui donne très sensiblement les mêmes valeurs. Les points figuratifs se placent sur une droite d'une manière très satisfaisante (étant donnée la notation logarithmique des abcisses), c'est le dernier réactif que nous avons toujours utilisé par la suite, car le R 1/10 n'est pas stable et il tend à se localiser par adsorption sur les parois du flacon.

B) *Diphénylthiocarbazide et Diphénylthiocarbazone.*

1° Diphénylthiocarbazone ou dithizone.

Alors que la diphénylcarbazide (R. de Cazeneuve) a fait l'objet de nombreuses études et que la carbazone correspondante a été jusqu'ici un peu négligée, dans le groupe des thiocarbazones nous observons le phénomène inverse.

Dès 1935, H. Fischer et Léopoldi (21) étudient la dithizone et poursuivent leurs travaux jusqu'à ces dernières années, imités par de nombreux chercheurs. Il nous faut, au contraire, attendre 1939 pour voir mentionner et une seule fois la diphénylthiocarbazide qui depuis cette date ne semble avoir été l'objet d'aucune application analytique.

Peut-être Fischer et Léopoldi l'ont-ils étudiée pré-

cédemment, peut-être ont ils constaté les avantages de la diphénylcarbazone sur la diphénylcarbazide et se sont alors contentés de substituer un atome de soufre à un atome d'oxygène? Sans doute se sont-ils tout simplement bornés à utiliser un réactif dont nous trouvons pour la première fois trace dans les ouvrages de Gutzeit (29).

D'après l'auteur suisse bien connu, la formule de la dithizone étant :

$$S = C \begin{cases} NH - NH - C^6H^5 \\ N = N - C^6H^5 \end{cases}$$

cette substance donne des complexes internes avec les métaux lourds. Dans l ecas du mercure on ne sait d'une façon certaine, si dans les complexes le métal est coordiné au S ou à l'N.

$$C \begin{cases} NH - NC^6H^5 \\ S \ldots\ldots Hg\ 1/2 \\ N = N - C^6H^5 \end{cases} \qquad \text{ou } S = C \begin{cases} NH - NC^6H^5 \\ Hg\ 1/2 \\ N = N - C^6H^5 \end{cases}$$

La dithizone contient donc le groupement fonctionnel NH comme la diphényl-carbazide et comme la diphénylcarbazone. On sait que ce groupement fonctionnel est spécifique de Hg et de Ag ; nous le retrouverons dans les dérivés des rhodamines. Mais, différence entre la diphénylcarbazone et dithizone ; dans cette dernière, O se trouve remplacé par S. Le résultat est un changement de teinte du composé mercuriel et surtout une modification profonde des caractères de solubilité. Celle-ci se trouve diminuée.

Cependant, si ce réactif n'a pas été découvert par Fischer et Léopoldi, il semble bien qu'ils aient été les premiers à l'utiliser en vue d'un dosage. Ce n'est même qu'un peu plus tard, en 1937, que Liebhafsky et Winslow étudient les courbes de transmission des solutions de dithizone dans CCl^4 avec un spectrophotomètre à cellule photoélectrique (39) : elles suivent la loi de Beer. Nulle part, nous n'avons trouvé les c.r. de transmission de la Hgdithizone et nous n'avons pu les établir avec l'appareil que nous avions entre les mains. D'ailleurs,

comme nous l'allons voir, c'est la dithizone régénérée de la Hgdithizone que l'on dose.

Voici les indications nécessaires à la mise en œuvre de la méthode de Fischer et Léopoldi :

De faibles quantités de Hg comprises entre 10 et 100 γ peuvent être déterminées colorimétriquement, au moyen de la solution colorée du complexe mercurique dans CCl^4, après élimination de l'excès de dithizone avec de l'ammoniaque diluée.

Mode opératoire. — Utiliser pour le dosage 10 à 20 cm^3 de solution acide, renfermant 0,5 à 5 γ de Hg par cm^3.

Le réactif est une solution très diluée de dithizone dans CCl^4 : dithizone 6 mg dans 100 cm^3 de CCl^4 *pur*. On opère une extraction de la solution à doser dans une boule à décantation au moyen de 5 cm^3 de réactif. On observe un virage du vert, teinte propre du réactif, au rouge violet et à l'orangé. Repos 30 secondes à 1 minute, puis séparer la phase aqueuse. Mettre l'extrait dans un flacon bouché émeri.

On répète l'extraction avec de petites portions (1 à 2 cm^3) de réactif jusqu'à ce qu'il ne reste plus de mercure dans la solution aqueuse, on le constate facilement d'après le non-virage du réactif vert à l'orangé.

Agiter les extraits réunis (attention aux émulsions), deux fois de suite avec 5 cm^3 d'une solution d'ammoniaque à chaque fois.

Les meilleurs résultats nous ont été donnés par l'ammoniaque conc. dilué 1/100. En liqueur faiblement alcaline, on a uniquement la teinte rouge violet, cependant que la dithizone en excès passe dans la couche aqueuse.

Finalement, la solution purifiée de Hgdithizone dans CCl^4 est agitée avec une solution faiblement sulfurique de IK à 1 %, pratiquement IK 1 % + So^4H^2 N/10 goutte à goutte.

La teinte jaune orangé vire au vert par régénération de la dithizone de la Hgdithizone. Laver avec H^2O + SO^2 (SO^3H), ce qui empêche l'oxydation de la solution verte de dithizone.

On dose au colorimètre (Fischer conseille l'appareil

de Hellige Autenrieth), en comparant la teinte à celle obtenue dans les mêmes conditions à partir d'une solution de Hg^{++} de titre connu. Filtrer au préalable, rapidement, la solution de CCl^4 sur un filtre *sec*. Il ne faut pas de Cu, d'Ag, d'Au, de Pt ni de Pd dans la solution.

Pour augmenter la spécificité de la réaction, divers auteurs, en particulier Alexeiev ont cherché à masquer les autres cations présents par formations de complexes avec les pyrophosphates (2).

Pour préparer le réactif, on agite 20 mg de dithizone pendant 15 minutes avec 100 cm^3 de solution aqueuse 0,1 M de pyrophosphate de sodium. On filtre l'insoluble et dilue le filtrat avec de l'eau jusqu'à obtenir la coloration d'une solution d'iode 0,002 N.

En présence d'argent et de mercure, la solution devient rose et l'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité de métal dosé.

On voit qu'ici on ne régénère pas la dithizone, mais qu'on dose la Hgdithizone formée.

Nous n'avons pu faire l'étude des courbes de transmission pour les très faibles concentrations, car ce procédé n'a aucune sensibilité, par suite de la très faible solubilité de la dithizone dans l'eau. Limite : 1/10 mg par cm^3. Il ne nous a pas été davantage possible de tracer ces courbes avec la Hgdithizone en solution CCl^4 car ce solvant altère la surface sensible de la cellule photo-électrique que nous possédions, Il faudrait une cellule, à couche sensible protégée, ou une cellule photo-résistante en ampoule de verre.

D'autres auteurs ont signalé la possibilité de doser colorimétriquement Hg^{++} sous forme $(NO^3)^2$ Hg, à l'aide d'un complexe : Hg dithizone + SCNK — rouge orangé ou or en milieu légèrement alcalin et solution CCl^4. On compare colorimétriquement avec une solution type de $(NO^3)^2$ Hg (40).

Après quelques essais, nous ne trouvons aucun avantage à ce procédé. La sensibilité semble du même ordre qu'avec la dithizone seule. Sans doute, cette méthode a-t-elle été imaginée pour essayer d'accroître la sensibilité visuelle par emploi du jaune et éviter la régénération de la dithizone comme dans le procédé initial de Fischer et Léopoldi ; car la solution de dithizone est fort instable et s'oxyde très facilement.

Nous avons pu nous en apercevoir en tentant de substituer à la colorimétrie un dosage volumétrique dont voici le principe :

On libère la dithizone de la Hgdithizone, puis on la fait réagir sur NO^3Ag titré et en excès et l'on titre cet excès par la dithizone.

L'ion Cl^- ne semble pas gêner le dosage, mais on ne peut doser moins de 10 γ et encore n'est-on pas très sûr de la précision, car le chiffre trouvé varie suivant la durée du dosage, par suite de l'oxydation rapide de la dithizone.

Les traces d'impuretés dans l'acétone, et spécialement les graisses, semblent jouer un rôle important. On peut utiliser une burette ordinaire couverte d'une coiffe de papier pour éviter l'évaporation de CCl^4. Mais celui-ci dissout la vaseline du robinet qui grippe très vite et a tendance à fuir.

Nous n'avons pas poursuivi ces essais, par suite de la rareté actuelle en CCl^4 qu'il est très difficile de récupérer, car la solution de dithizone donne très facilement une émulsion très stable.

Nous avons essayé l'action de la dithizone dans l'alcool à 95°, c'est un réactif très peu sensible.

2° *Diphénylthiocarbazide* (37).

En 1939, F.-W. Lavid et S.-A. Smith utilisent la diphénylthiocarbazide. Le réactif est dans l'alcool absolu, la concentration n'est pas indiquée ; c'est sans doute une solution saturée. La Hgdiphénylthiocarbazide présente une coloration pourpre et l'intensité de la coloration est indépendante de la concentration du réactif, si le rapport de ce dernier au mercure est égal ou supérieur à 2.

Le Ph joue un gros rôle. Il doit rester compris entre 3, 5 et 4,5 et ne pas varier de plus de 0,3 unité au cours d'essais comparatifs.

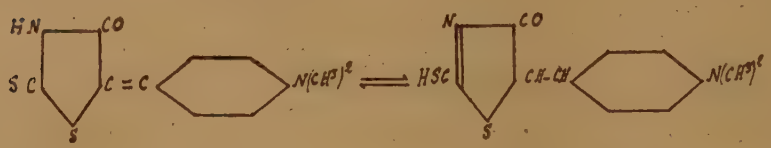
En observant ces prescriptions, on pourrait doser 0,4 mg de Hg par litre de solution (sous forme Hg^{++}) avec une erreur inférieure à 5 %.

Nous n'avons pu nous procurer ce réactif.

Autres réactifs organiques du mercure.

D'autres réactifs organiques ont été proposés pour doser colorimétriquement Hg^{++}. Ce sont :

1° La p. diméthyl-amino-benzal rhodamine ou p. diméthyl-amino-benzilidène rhodamine qui existe sous deux formes taulomères suivant le Ph.



milieu acide milieu alcalin

Elle ne réagit pas en milieu alcalin, car le groupement fonctionnel NH = n'existe plus. En milieu acide, elle donne des complexes avec Ag^{+}, Hg^{++}, Au^{+++}, Pt^{IV}, Pd^{IV}, Cu^{++}, dans lesquels le cation remplace l'H du groupement fonctionnel HN =.

Le réactif est une solution à 0,03 % dans l'alcool à 95° (63).

La dissolution est extrêmement pénible.

On l'utilise en présence de PO^4Na^3, qui tamponne le milieu acide.

Dans un godet mélanger : solution acide à examiner 1 goutte, PO^4Na^3 solution à 10 %, 5 gouttes (précipite Cu), réactif 1 goutte, on obtient une teinte rose violacée.

La limite de perceptibilité = 1 γ Hg à côté de 50 fois son poids, de Cu selon Gutzeit.

La limite de dilution = 1/50.000 à côté de 50 fois son poids de Cu.

Au cours de très nombreux essais, nous avons toujours constaté des limites au moins dix fois plus fortes que celles indiquées ci-dessus. Dans $(CN)^2Hg$, Hg^{++} est totalement masqué à ce réactif.

2° *L'iodomercurate de tétraméthylthionine* (6).

C'est un dérivé insoluble du bleu de méthylène qui réagit avec les sels d'argent et de mercure mercurique, en libérant son colorant à l'état de sel soluble, et en quantité proportionnelle à la quantité d'ions Ag^{+} ou Hg^{++} à doser.

Il est recommandé d'opérer en milieu peu acide, de préférence acétique.

3° *Le 6 sulfotolyl — 5 — azo-oxyme* (74).

Réagit en milieu acide avec le mercure et le palladium.

Nous n'avons pu nous procurer ces deux derniers réactifs. Ils ne figurent sur aucun catalogue et semblent totalement inusités.

Réactif biochimique du mercure.

Usage de l'urobiline dans l'identification de traces de cuivre et de mercure (56).

Mode opératoire. — A 0,5 cm^3 de la solution aqueuse de sel de cuivre ou de mercure diluée, placée dans un tube très étroit, ajouter 0,15 cm^3 d'urobiline au 1/10.000 dans l'alcool. Dans un autre tube semblable placer 0,5 cm^3 d'eau distillée et 0,15 cm^3 de la solution d'urobiline. Lorsque la teinte rosée apparaît, suivre la réaction en ajoutant de l'urobiline aux 2 tubes jusqu'à ce que la couleur tourne à l'orangé. Ajouter alors 0,1 cm^3 de CCl^3H dans chaque tube, agiter et laisser reposer. Dans la couche chloroformique on apprécie beaucoup mieux la couleur rose de la réaction. On peut ainsi déceler des concentrations de 1/10.000 de sel de Cu et de Hg et en l'absence de l'un des deux, la réaction est spécifique pour l'autre.

La réaction n'est pas assez sensible pour l'usage auquel nous la destinons. En outre, elle s'opère en milieu chloroformique et CCl^3H, comme la plupart des solvants volatils, altère gravement la couche photo-sensible des cellules au sélénium.

Peut être cette réaction pourrait-elle servir à la recherche inverse de l'urobiline.

Conclusions.

Au terme d'une étude que nous croyons complète, sur les diverses réactions colorées du mercure, nous disons que :

1° La supériorité du colorimètre à cellule photoélectrique se révèle incontestable. Cet appareil décèle des variations de coloration dues à une dose dix fois inférieure à la dose limite perceptible à l'œil nu.

2° La colorimétrie minérale ne nous a fourni aucune réaction utilisable. Nous verrons plus loin quelle solution simple et pratique peut recevoir ce problème dans le cas d'une solution mercurique pure.

3° Les réactifs organiques sont beaucoup plus intéressants :

A) Nous rejetons la diphénylcarbazide dont l'emploi n'est pas rationnel, puisqu'elle doit d'abord se transformer en diphénylcarbazone dans un premier temps de la réaction.

B) Nous mettons scientifiquement en évidence les gros avantages de la diphénylcarbazone, réactif à peine mentionné jusqu'ici. Ce sont : réaction quasi-instantanée — pas d'adsorption par la cuve — grande sensibilité — Cr d'absorption sensiblement exponentielle — grande stabilité et du réactif et du produit de la réaction.

Le composé Hg diphénylcarbazone mériterait, croyons-nous, une étude plus approfondie du point de vue chimique ; il y a certainement plusieurs complexes différents suivant les concentrations en jeu, plusieurs formes tautomères suivant le Ph (42). En solution de concentration inférieure à 10γ cm^3, il se conserve étonnamment bien (plusieurs mois sans changement de propriétés optiques). Il semble qu'il jouisse de propriétés antiseptiques comme le mercurochrome.

Nous nous réservons de reprendre l'étude de cette question.

Indiquons, à ce propos, que nous avons tenté le dosage du mercure par transformation en mercurochrome. Sur les très petites doses considérées, nous avons abouti à un échec total.

C) Nous ne pouvons tracer la courbe représentative d'absorption de la Hg dithizone en solution CCl^4 dont les vapeurs « empoisonnent » la cellule photo-électrique.

Nous observons la très grande oxydabilité de la dithizone. En outre, nous constatons que le fait de travailler avec un solvant volatil souvent plus ou moins toxique, entraîne des imprécisions inévitables dans la mesure des volumes en jeu, à moins de complications techniques supplémentaires.

A la fin de cette étude expérimentale, nous ne retenons donc que la diphénylcarbazone comme réactif colorimétrique de Hg^{++}. La seule critique que l'on puisse formuler à son emploi en colorimétrie réside dans le fait que ce réactif est, lui-même, faiblement coloré.

CHAPITRE III

RÉACTIONS SPÉCIALES DU MERCURE

Une réaction caractéristique, mais peu sensible (réactif de Nessler), un réactif très sensible, mais non rigoureusement spécifique (diphénylcarbazone), voilà tout ce que la néphélométrie et la colorimétrie mettaient à notre disposition, pour vérifier les phases d'un dosage de Hg et en étudier les pertes.

C'était nettement insuffisant. Aussi, cette fois, négligeant délibérément la possibilité d'application au dosage, avons-nous recherché des réactions de Hg présentant toujours les deux caractères suivants : *sensibilité*, *spécificité*. Nous allons les étudier dans le présent chapitre. Nous les réunissons toutes sous la dénomination « réactions spéciales du mercure ». En fait, comme nous l'allons voir, il en est peu qui méritent ce titre.

La méthode la plus classique de caractérisation de Hg est basée sur la formation de I^2Hg rouge.

— Soit à l'aide d'un papier humecté d'une solution de IK (procédé Mayençon Bergeret) (16) et il faut alors Hg sous forme d'ions Hg^{++}.

— Soit dans un tube capillaire par réaction directe de vapeurs d'iode sur Hg métal. On obtient un anneau de I^2Hg, jaune à chaud, rouge à froid ou par frottement (méthode de Cazeneuve) (25).

Ces procédés sont peu sensibles.

Une autre réaction, plus sensible, mais peu orthodoxe, réside dans l'attaque de IO^3H par Hg métal, ce qui donne IH qui, en présence de IO^3H libère de l'iode qui colore la solution (14). La réaction n'est nullement spécifique, elle marche avec tous les réducteurs.

Comme autre réaction utilisant encore Hg métal, signalons celle dite de « Merget » (45). On extrait Hg par déplacement à l'aide de Cu. Le fil ou la laine de cuivre amalgamé est lavé, séché. plié dans un papier de soie très fin (papier à cigarette), enveloppé lui-même d'un papier réactif au nitrate d'argent ammoniacal. Le tout est fortement pressé dans un livre par exemple.

Réactif : NO^3Ag. ..... 8 gr.
H^2O dist. ..... 15 cm^3
NH^4OH q.s.p., redissoudre le précipité d'abord formé.

Etendre cette solution à l'aide d'un tampon de ouate sur un seul côté d'une feuille de papier blanc. Laisser sécher à l'obscurité. Employer aussitôt ce papier réactif, car il brunit quelques heures après sa préparation par suite de l'action réductrice des matières cellulosiques.

Les vapeurs de Hg traversent le papier de soie fin et vont réduire le sel d'argent en formant des taches brunes sur le papier réactif.

La réaction semble spécifique.

Elle a été employée par Sigalas et Dupouy (58) pour établir l'élimination du mercure par la glande mammaire. Vitte (71), qui l'a utilisée par la suite, prétend avoir pu ainsi caractériser 1/10 de mg de Hg dans un volume de un litre, soit 1/10 γ/cm^3 et avoir pu « doser » 5 γ de Hg d'après l'intensité des taches. Si après 3/4 d'heure le papier réactif de Merget n'est pas taché, on le laisse à nouveau en contact 3 heures, nous dit-il.

Nous avons étudié cette méthode en détail.

Nous avons trouvé une limite de sensibilité de 1 γ, soit 1 cm^3, en opérant selon Vitte et avec du papier de soie fin *très sec*. Un jour de pluie, la sensibilité limite est de 2 γ. Si le papier de soie est humide, les vapeurs de Hg ne passent plus au travers, mais dans ces conditions l'autoréduction du papier réactif est très accélérée

(2 h.). Peut-être y a-t-il influence des divers sels (en particulier nitrates) dont on imprègne le papier à cigarettes afin d'en régulariser la combustion.

Nous avons alors abordé l'étude de réactions dans lesquelles le mercure joue un rôle catalytique ou sensibilisateur.

Nous avons d'abord envisagé la série organique. On sait que Hg catalyse l'hydratation de C^2H^2 en CH^3CHO ; c'est même là une étape de la synthèse de l'éthanol. En fait, d'autres catalyseurs ont été proposés et sont peut-être même employés dans l'industrie. Ce sont : Cu, Mn, Fe.

Cette réaction, comme toutes celles que l'on peut trouver en série organique ne présente nullement le caractère de spécificité que nous recherchons. Cela ne doit pas nous étonner, la spécificité des catalyseurs, n'est pas rigoureuse. Mais quand la catalyse est liée non plus à la présence d'une substance, mais à une réaction concomitante, la spécificité est d'ordinaire plus étroite. On a alors affaire à l'induction chimique selon Kessler : entraînement d'une réaction par une autre, mais couplage de réactions purement catalytique sans aucun échange d'énergie libre, sinon on aurait une « réaction couplée » elle aussi souvent spécifique. Voyons quelques exemples de ces types de réactions appliquées au mercure.

1° Réaction de réduction de Hg^{++} et Hg^{2++} par Cl^2Sn en présence d'aniline (74).

Opérer ainsi : une goutte de solution à examiner sur un papier filtre + une goutte de solution Cl^2Sn (Sn + ClH conc.), ne donne rien. Si on ajoute 1 goutte d'aniline (redistillée), on obtient une tache grise s'il y a du mercure.

Limite de perceptibilité : 1 γ de Hg.
Limite de dilution : 1/50.000.
Les sels d'argent empêchent la réaction.

2° Réactions de Tananaeff (68) pour la recherche rapide des ions Hg^{++}, Ag^{+} et Sn^{++} par « réduction induite ». Principe.

a) En liqueur acide, l'ion Ag^{+} n'est pas réduit à l'état

métallique par Cl^2Sn malgré la grande d.d.p., car Cl^2Ag formé, possède un très faible produit de solubilité ($10 - ^{10}$).

b) Dans une solution de concentration en acide déterminé (pH nettement acide au tournesol) Cl^2Sn précipite l'ion Hg^{++} seulement à l'état de calomel et l'on ne constate qu'une très légère réduction à l'état de Hg.

c) Par contre, en présence de l'ion Ag^+, l'ion Hg^{++} est intégralement réduit à l'état Hg^0 sous forme d'un précipité noir intense.

Cette « réaction induite » qu'utilise l'auteur pour caractériser Hg^{++}, Ag^+ et Sn^{++}, se produit en deux temps :

1^o $2\ Hg^+ + Sn^{++} = 2\ Hg^o + Sn^{++++}$

2^o $2\ Ag^+ + Hg^o = 2\ Ag^o + Hg^{++}$

Il ne semble pas qu'il s'agisse là d'une « réaction induite » au sens de Kessler, puisqu'il y a couplage énergétique. C'est en tout cas, croyons-nous, le seul cas connu de réduction couplée.

Cette réaction nous a surtout paru sensible pour déceler Ag.

Dans le but de rendre le procédé plus pratique, et de voir s'il n'était pas possible d'en tirer un « dosage opacimétrique », nous avons fait ds essais avec des bandelettes de papier photographique au bromure d'argent (Lupex d'Agfa).

1^o Papier vierge traité par Cl^2Sn, puis fixé $S^2O^3Na^2$, rien.

2^o Papier impressionné traité par Cl^2Sn, puis fixé $S^2O^3Na^2$, rien.

3^o Papier impressionné développé normalement au diaminophénol, noir intense.

Nous avons alors fait des gammes de bandelettes de papier plus ou moins impressionné par une exposition de même durée (trois secondes), à des sources de brillance diverse, soit : la lumière du jour, la lumière électrique intense, la lumière de Wood, les UV bruts ; alors que les différences d'impression sont énormes pour les témoins développés normalement, elles sont beaucoup plus fai-

bles pour les papiers traités par Cl^2Hg 1 γ/cm^3, puis « développés » à Cl^2Sn.

Quelle que soit la durée d'exposition, il n'y a pas réduction de l'argent par Cl^2Sn seul. Il faut toujours Cl^2Hg.

Mais le papier se révèle impressionné après traitement par Cl^2Hg, puis Cl^2Sn, même sans exposition préalable à la lumière.

Il existe une différence notable de teintes obtenues avec le papier glacé, et le même papier mat ; celle-ci étant toujours beaucoup plus forte (la surface du papier glacé est sans doute moins perméable aux réactifs). Ces essais n'ont pu être poursuivis faute de papier sensible.

3° Notre attention a été attirée par une autre réaction catalytique, rigoureusement spécifique celle-là, et infiniment plus sensible que toutes les précédentes.

Principe. — L'aluminium donne un amalgame attaqué par l'eau selon la réaction $Al + 3\,HOH \longrightarrow Al(OH)^3 + 3\,H$. Cette réaction est classique. On peut la mettre en œuvre de différentes façons que nous allons examiner successivement.

A°) Il nous est d'abord possible de déceler la formation de $Al(OH)^3$.

B°) Nous pouvons tenter de diagnostiquer la formation de H naissant.

C°) Enfin, cette réaction est un oxydo réduction, il nous est loisible de lui appliquer les méthodes électrométriques.

A) Méthodes mettant en évidence $Al(OH)^3$ par électrolyse. C'est la seule technique pour laquelle nous avons trouvé des données bibliographiques (57). Dès 1932, Schmidt et Tornow étudient ce procédé. Ils utilisent comme anode une mine de graphite, comme catode une lame d'Al de 10 cm de long. Les deux électrodes sont parallèles, éloignées de 2, 5 cm, et atteignent presque le fond du bécher dans lequel s'effectue l'électrolyse.

Certains métaux lourds pouvant gêner l'action cata-

lytique de Hg sur Al, on électrolyse en présence de ClNa, $ClNH^4$ et $S^2O^3Na^2$ à 1% (ce dernier sel pour libérer Hg^{++} des complexes, clef la méthode de Kjeldahl).

As^{+++} est particulièrement gênant. On annihile son action en ajoutant MnO^4K à 0,10 gr. % jusqu'à coloration violette.

Avec des solutions *ne contenant que des sels* Hg^{++}, la méthode permet de déceler jusqu'à 1 γ de Hg dans 10 cm^3.

Nous avons étudié cette réaction d'une façon très détaillée et pouvons affirmer que la technique ci-dessus est extrêmement critiquable. En effet, l'indice de la présence de Hg étant ici la présence de $Al(OH)^3$ à la fin de l'électrolyse, il y a lieu de se préoccuper de la formation parasite de $Al(OH)^3$ qui se produit par le mécanisme suivant : notre milieu contient des composés donnant lieu à des réactions secondaires spécialement SO^4Na^2, provenant de $S^2O^3Na^2$, précédemment introduit. Lors de l'électrolyse, Na^+ donne de la soude qui attaque la catode d'aluminium en formant AlO^2Na soluble. A l'anode SO^{4--} donne SO^4H^2. Si par diffusion, AlO^2Na vient au contact de So^4H^2, nous aurons formation de SO^4Na^2 soluble et de $Al(OH)^3$ insoluble. Pour que cette suite réactionnelle ait lieu il suffit de très faibles traces de sulfates alcalins. La technique indiquée par Schmidt et Tornow n'offre donc aucune garantie de spécificité.

Il nous faudrait éviter toute diffusion de liquide de l'anode vers la catode par exemple à l'aide d'un diaphragme.

D'autre part, nous verrons que la limite d'extraction par électrolyse est de 1/10 γ/cm^3 de Hg, ce qui coïncide avec les chiffres donnés par les deux auteurs précédents opérant sur *des solutions pures.*

Le procédé n'est pas quantitatif par suite de la diminution de conductivité et comme nous le verrons la constance du nombre d'ions véhiculant les charges électriques, ne peut être obtenue que par déplacement.

Par déplacement — par un couple Al — carbone par exemple, remarquons que :

a) Al ne peut déplacer les ions à réaction secondaire (électro positif)s, plus électro positifs que lui-même. La

critique majeure du procédé Schmidt Tornow ne peut donc être formulée ici.

La réaction se traduira en *milieu neutre* par l'apparition de Al $(OH)^3$; en milieu acide ou basique il y aurait passage au sel ou à l'aluminate, l'un et l'autre solubles. Si le Ph n'est pas 7, la présence de Hg pourra donc passer inaperçue. Dans le cas de formation de Al $(OH)^3$ en milieu neutre, on pourra, au contraire, l'affirmer en toute sécurité.

b) La neutralité du milieu doit être établie, s'il y a lieu, *au début de l'essai* avant de mettre Al. En effet, si on neutralisait après déplacement, on précipiterait du même coup Al $(OH)^3$, soit à partir du sel d'aluminium, soit à partir de l'aluminate.

c) Le déplacement est quantitatif parce que la conductivité reste constante par substitution des ions Al^{+++}. aux ions Hg^{++} et la fin du déplacement il y a donc toujours des ions Al^{+++} présents dans le milieu et l'addition de quelques gouttes d'une solution *très diluée* de Na OH ou de KOH en provoque la précipitation sous forme de Al $(OH)^3$.

L'alcalinisation après déplacement nous permet donc d'accroître la sensibilité de la réaction, mais il faut éviter la redissolution de Al $(OH)^3$ apr un excès de base.

Au point de vue technique, l'usage d'une lame d'Al crayonnée donne de très bons résultats. L'emploi de poudre d'aluminium est à rejeter car elle surnage.

A l'œil nu, on apprécie :

10 γ/cm^3 de Hg après quelques minutes.
1 γ/cm^3 après quelques heures.
1/10 γ/cm^3 après 10-12 heures.

Au Vernes, en néphélométrie, on arrive à déceler le 1/50 γ/cm^3.

Malheureusement, nous avons constaté, avec regret, qu'il n'existe aucune proportionnalité entre Al $(OH)^3$ produit et Hg initialement présent dans le milieu étudié.

B) Recherche par mise en évidence de H naissant formé lors de la réaction. Nous l'avons essayée par transformation d'un colorant d'oxydo réduction (bleu de

méthylène) en son leuco-dérivé. Il y a décoloration rapide et nette pour des solutions à 10γ/cm^3 de Hg, puis plus rien en dessous de cette concentration.

Les essais seraient à reprendre avec du bleu de méthylène pur (et non avec le chlorure double de zinc, produit commercial que nous avons utilisé) et en opérant sous vide dans un tube de Thunberg.

C) Recherche par électrométrie.

Nous avons tenté d'utiliser Al amalgamé pour constituer une pile dont il est le pôle —. On commence par extraire Hg par déplacement. Pour éviter l'emploi d'eau bidistillée le pôle + de l'élément est constitué lui aussi par une lame d'aluminium, mais non amalgamée. On peut, soit introduire cette deuxième lame d'aluminium quand on juge le déplacement terminé, soit transporter la lame amalgamée dans un autre récipient contenant la deuxième électrode, le tout baignant dans une solution conductrice et neutre au point de vue oxydo réduction (solution de chlorures alcalins).

L'élément ainsi constitué se polarise rapidement. Par la suite, nous avons ajouté quelques gouttes d'eau de chlore, ce qui ne crée aucun courant parasite, puisque le système est symétrique et compensé pour toutes les réactions d'attaque de Al autres que celles dues à l'amalgame. On mesure au galvanomètre le courant engendré par l'oxydation de l'amalgame. On remarque s'il dévie bien dans le sens des polarités théoriques. En effet, si le milieu à étudier contient des éléments plus électropositifs que Hg, ils sont déplacés par Al. Dans ces conditions, c'est la deuxième électrode qui est la plus attaquée et le sens du courant se trouve inversé. On ne peut alors rien conclure.

Sur des solutions pures de Cl^2Hg, le procédé assez délicat, permet de déceler des doses de Hg inférieures à 1/50 γ/cm^3.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE Ier

DESTRUCTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

Si le mercure, soit sous forme de métal, valence 0, soit sous forme ionisée, valence 1 ou valence 2, est dans un liquide biologique ou dans un tissu quelconque, il convient de le dégager de cette gangue organique dans laquelle il est noyé et avec laquelle il a pu contracter des combinaisons plus ou moins stables.

Nous pouvons y parvenir par deux voies bien différentes :

1° Dialyse ou électrodialyse, technique qui encourt les mêmes critiques que l'électrolyse (66).

2° Minéralisation des matières organiques ; procédé que nous nous proposons d'examiner et de discuter dans le présent chapitre.

Ces méthodes de destruction sont nombreuses et variées. Dans le cas du mercure, c'est le problème des pertes qui domine la question.

Méthodes classiques de destruction.

Nous mentionnons en fin d'alinéa les méthodes non classiques dérivées des précédentes.

A) Procédés par calcination.

Calcination simple.

Calcination en présence d'une substance adjuvante :

NO^3K — KoH — $Ca(OH)^2$ Gautier — $MgO\,(No^3)^2Mg$

Calcination avec mélanges oxydants.

1° Co^3Na^2 + Mno^4K aape par doses de 8 gr. environ (33).

2° No^3K 1 partie
No^3Na 2 —
Na^2o^2 1 —
} F + 250° 10 à 12 gr. du mélange

3° No^3Cu 25 gr.
No^3NH^4 10 gr.
Cl Na 25 gr.
} dans 100 cm^3 H^2o dist.

Mélanger 15 cm^3 de cette solution avec 3 cm^3 d'une solution saturée de Co^3Na^2, ce qui donne un précipité de $Cu\,(OH)^2$ alcalin au tournesol (73).

B) *Procédés par oxydation.*

1° par SO^4H^2. Méthode de Kjeldahl.
par SO^4H^2 + NO^3H, méthode de Flandin et Danger.
par NO^3H d'abord, puis SO^4H^2 ensuite. Gautier.
Le rôle de SO^4H^2 est triple.

α) dilué c'est un catalyseur d'hydrolyse par ses ions H^+ d'où action suivante :

a) Saponification des corps gras.

b) Dédoublement des protides.

c) Hydratation des peptides.

β) concentré, c'est un déshydratant énergique produisant parfois une véritable carbonisation de la matière organique.

γ) concentré et chaud, c'est aussi un oxydant, car on a :

$$SO^4H^2 \longrightarrow SO^2 + O + H^2O$$

2° Par $NO^3H \longrightarrow N^2O^4 \longrightarrow NO \longrightarrow N^2O \longrightarrow N^2 + O$

On utilise rarement NO^3H seul, mais plutôt sous forme de mélanges plus ou moins complexes dans lesquels on l'associe le plus souvent à un autre oxydant qui peut être soit un oxydant pur : exemple :

$$Cr^2O^7K^2$$

$$6\,No^3H + Cr^2o^7K^2 = 2\,(No^3)^2Cr + 2\,No^3K + 3H^2O + 4O$$

on a donc transformation des ions Cr en $(No^3)^2Cr$ par l'intermédiaire de bioxyde d'azote, produit de réduction de l'acide azotique du mélange (Cordebard) (13), soit un oxydant déshydratant, exemple :

$$SO^4H^2 \text{ conc.}$$

Il est à remarquer que le sulfonitrique ne donne en général, pas de carbonisation comme SO^4H^2 seul.

Un oxydant catalyseur, exemple :

$Mn\ O^4K$ auquel on adjoint un déshydratant soit :

SO^4H^2 : $No^3H + Mno^4K + So^4H^2$ Denigès et Villiers.

PO^4H^3 : $No^3H + Mno^4K + Po^4H^3$ Melnikow (44).

H^2O^2 perhydrol, Lesure et Thomas (38) Stettbacher et Magnin.

Acide perchlorique : sulfonitroperchlorique de E. Kahane.

On peut se contenter d'un simple catalyseur, exemple :

$$Zn^{++} : NO^3H + (NO^3)^2\,Zn$$ Thivolle.

D'une façon générale, ces méthodes nitriques ou sulfonitriques donnent une destruction totale.

3° Par Cl naissant ou un milieu chlorurant, exemple :

$$ClO^3K + 6\,ClH \longrightarrow 3\,H^2O + ClK + 6Cl$$

Naissant à chaud : Frésénius et Babo.

Naissant à froid : avec courant de Cl H pur : Ogier.

Dans ces méthodes, éviter l'alcool qui peut donner lieu à de violentes explosions,

Par le chlorure de chromyle : Schagdenhaufen et Pagel.

$$2Cro^2Cl^2 \longrightarrow Cr^2O^3 + 4Cl + O \quad (25)$$

Les méthodes par Cl donnent une destruction partielle.

En particulier elles n'attaquent pas les graisses qui donnent un gâteau ne retenant d'ailleurs sensiblement pas de substance d'après les travaux de Draggendorf.

4° Par le trichlorure d'iode, comme oxydant, puis réduction de l'excès par le formiate de sodium (4).

5° Par H^2O^2 à 5 % employée en grande quantité dans le cas de l'urine (7).

En résumé :

Au point de vue physique, ces méthodes opèrent soit une calcination sur des substances solides, soit une oxydation qui peut commencer en phase liquide, mais qui est poursuivie le plus souvent jusqu'à évaporation à sec.

Toutes ces méthodes opèrent donc à haute température.

Toutes s'effectuent à la pression atmosphérique normale.

Au point de vue chimique on utilise un corps ou un ensemble de composés présentant les propriétés suivantes :

Oxydant énergique.
Déshydratant.
Catalyseur d'hydrolyse et de saponification.

Comme oxydants on utilise :

Les vapeurs nitreuses.
SO^4H^2 concentré chaud.
Un halogène.

Le déshydratant est adjoint pour faciliter l'attaque, parfois aussi pour relever le point d'ébullition de l'ensemble, ce qui abrège l'évaporation à sec et augmente les vitesses de réactions, c'est le plus souvent un acide : SO^4H^2 concentré, PO^4H^3. On accélère encore la vitesse de la réaction à l'aide de catalyseurs variés : Mn^{++}, H^2O^2, ClO^4H, Zn^{++} et cela surtout dans le but de réduire la quantité de réactifs qui peuvent apporter avec eux des impuretés regrettables. D'ordinaire, ce catalyseur est un sel à réaction acide ou l'ion H^+.

Dans toutes les méthodes et spécialement dans celles où l'on évapore jusqu'à sec, le milieu reste oxydant d'un bout à l'autre de l'opération. Nous ne trouvons une exception que dans le procédé au trichlorure d'iode

dont on réduit l'excès par le formiate de sodium et où une phase de réduction fait suite à une phase d'oxydation ; mais dans cette méthode on opère constamment en milieu humide.

Nous pouvons donc dire que toutes les méthodes classiques de destruction organique sont caractérisées par le fait qu'elles opèrent :

à température élevée,
sous la pression atmosphérique normale,
dans un milieu constamment oxydant de pH très bas.

Envisageons maintenant, rapidement, les méthodes de minéralisation en vue du dosage de Hg dans les milieux biologiques, telles qu'elles sont indiquées en substance dans la bibliographie moderne.

1925, Kohn Abrest : ClO^3K + ClH filtrer, puis action SO^2 ($As^V \rightarrow As^{+++}$), chasser SO^2 excès par ébullition.

1930, Vitte : Thèse ph. Bordeaux.

a) macération nitrique, trois-quatre jours,

b) destruction sulfonitrique peu poussée,

c) séparation et lavage des graisses isolées,

d) neutralisation, puis traitement par Cl naissant (Clo^3K + ClH).

Méthode reprise par Cambar qui sur l'urine utilise la méthode de Denigès (p. 387 du *Précis de Chimie analytique*, édition de 1930).

1934, Destruction par $NO^3H + H^2O^2$ (perhydrol). *Annales Ch. Anal.*, 1934, p. 23.

1935, Rongier et Rabussier utilisent l'eau régale ClH + NO^3H a a p e en vol) + ClO^3K catalyseur

1937, Strafford emploie SO^4H^2 + H^2O^2.

1937, Llacer préconise sulfonitrique + MnO^4K (dosage par diphénylthiocarbazone).

Ce sont, comme on le voit, des adaptations des méthodes classiques indiquées précédemment. Mais, si l'on examine attentivement les références indiquées, on s'aperçoit du souci constant qu'ont tous les auteurs de *modérer*

la réaction, du soin que tous s'efforcent d'apporter à une destruction ménagée. Ils ne cherchent nullement à accélérer la réaction, loin de là et l'adjonction de catalyseur ne sert qu'à diminuer la quantité de réactif utilisé.

Les pertes lors de la destruction.

Pourquoi cette recherche du freinage de la réaction par abaissement de la température, par macération préalable poussée ? C'est que toutes ces méthodes, adaptations plus ou moins heureuses des procédés classiques, entraînent des pertes très importantes de Hg. Ces pertes relèvent de causes diverses. Les unes sont propres au mercure, les autres atteignent tous les éléments. Nous envisagerons les deux principales : la première, la plus importante, spéciale au mercure ; l'autre générale et plus secondaire, dans le cas particulier qui nous occupe.

I. — Pertes par volatilisation.

Cette difficulté est connue depuis longtemps pour le mercure. On sait que, par simple ébullition d'une solution de sublimé au 1/10.000 ou au 1/100.000 Cl^2Hg est entraîné par la vapeur d'eau.

Toute méthode de minéralisation *à chaud* entraînera donc fatalement des *pertes* indéterminées en mercure ; d'autant plus que la présence de ClNa dans le milieu donnera du Cl^2Hg volatil. Voici, à ce sujet, quelques chiffres obtenus par un auteur hollandais Heederick, de l'Université de Leiden. Cet auteur cherche le mercure dans des liquides de destructions obtenus suivant les cinq méthodes ci-dessous (19) :

1° Méthode au Cl naissant.

2° Méthode sulfonitrique selon Kerbosch.

3° Méthode sulfonitrique avec un réfrigérant à reflux *très efficace.*

4° Méthode sulfonitrique selon Wagenaar.

5° Méthode à SO^4H^2 + perhydrol selon Stettbacher.

Recherche du mercure :

	quantité de mercure mise en expérience 0,100 gr.				
Méthode	1	2	3	4	5
% retrouvé	97,62	18,60	77,10	40,80	98,36

Donc, lorsqu'aucune précaution n'a été prise au cours de la minéralisation et surtout quand on a chauffé énergiquement et longtemps, les pertes en mercure ont été notables.

En outre, fait plus grave encore, pour un dosage, il semble que les pertes soient d'autant plus grandes que la quantité de mercure est plus faible.

II. — Pertes par entraînement vésiculaire.

Une autre cause de pertes des éléments recherchés est due à un entraînement sous forme vésiculaire par les gaz abondants dégagés au cours de la réaction.

En effet, pour détruire, par exemple, 200 gr. de matière organique, selon la méthode sulfo-nitro-perchlorique de Kahane, il faut environ :

70 cm^3 de NO^3H ce qui donne 475 gr. de vapeurs.
65 cm^3 de SO^4H^2 soit près de 400 *litres de gaz.*
50 cm^3 de ClO^4H.

Un tel volume gazeux peut évidemment entraîner des éléments même peu volatils.

En outre, dans la plupart des méthodes, la première place de la destruction est une ébullition tumultueuse accompagnée du dégagement de vapeur et formation de mousse abondante envahissant le col du kjeldahl. En outre, dans le cas des méthodes nitriques et perchloriques la phase terminale de chauffage à sec produit souvent une décomposition assez vive, presque fusante des produits nitrés ou chlorés formés précédemment.

L'entraînement mécanique de substance peut porter sur des métaux même aussi stables et denses que le chrome, le manganèse ou l'or à l'état de chlorures, comme l'ont montré V. Stefanesco et D. Brard).

De ce point de vue il semble que ce soit la méthode

sulfo-nitro-perchlorique qui donne les meilleurs résultats, ce que les auteurs expliquent par la température relativement peu élevée et la courte durée de l'opération.

L'interprétation basée sur le pouvoir réducteur du milieu est plus vraisemblable. Elle expliquerait les pertes par entraînement relativement élevées causées par la méthode sulfurique de Kjeldahl. En effet, le début de la minéralisation est marqué tout au commencement par une carbonisation abondante et c'est pendant cette phase que se produisent les réductions génératrices des composés volatils.

Cependant, même en milieu oxydant, il y a entraînement. En particulier, il est encore plus important pour les méthodes au chlore naissant que pour la méthode de Kjeldahl. C'est que les méthodes à Cl donnent un grand volume gazeux de Cl^2 et seule une petite partie du chlore réagit.

Signalons que dans le cas de l'arsenic, Kahane aurait réduit sensiblement à néant l'entraînement en recueillant les produits condensés et en les redistillant en présence de NO^3H.

III. — Autres causes de pertes.

Dans le cas du mercure indiquons encore deux autres causes de pertes, à vrai dire, moins conséquentes, mais à connaître, car elles ne se produisent pas seulement au cours de la destruction mais aussi, lors de toute manipulation de solution mercurielle *non effectuée* dans des conditions déterminées.

La première, c'est la formation à la surface d'une solution *neutre* de Cl^2Hg d'un film de sublimé qui, par évaporation, sature la couche d'air en contact. Une solution acide ne donne pas lieu à ce phénomène signalé par A. Stock (60). L'addition de chlorure de sodium ou d'albumine ou d'extrait d'organes l'empêchent également.

La seconde est une adsorption lente de Hg^{++} au contact du verre ou du quartz pendant un temps assez long, variable suivant la dose envisagée ; plusieurs jours à plusieurs mois. Il s'agirait en fait d'une réaction chimique.

Il est relativement facile d'éviter ces deux dernières sources d'erreur. Il suffit :

D'opérer en milieu non neutre ou en milieu chloruré.

De ne pas laisser séjourner trop longtemps les solutions à doser.

Il est, au contraire, beaucoup plus difficile de combattre les pertes par volatilisation et par entraînement vésiculaire.

Le procédé idéal qui les réduirait à néant consisterait à opérer en vase clos, il n'est signalé nulle part. Sans doute, le dégagement gazeux produirait une pression élevée, mais partant, on pourrait opérer à température également élevée et la durée de l'opération en serait réduite d'autant. Il ne nous semble pas que la construction d'une telle sorte d'autoclave en verre épais soit hors des moyens de la technique moderne.

Dans l'impossibilité actuelle de faire établir un tel appareil, nous avons étudié les moyens d'abaisser les deux principales causes de pertes. Voici les résultats :

I. Pour diminuer ou annuler les pertes par volatilisation, nous pouvons :

1° Abaisser la température. Nous avons reconnu que la destruction est d'autant plus active que le milieu est plus riche en matière organique ; c'est-à-dire qu'il offre plus de prise à un réactif plus concentré. Ceci est particulièrement net dans le cas de liquides biologiques comme l'urine. La destruction peut donc avantageusement débuter par une concentration à sec à basse température sous vide.

Par la suite, on peut :

Soit laisser monter la température, mais en utilisant un réfrigérant ascendant très efficace ou mieux un barboteur ce qui de toute façon est peu pratique.

Soit : tenter toute la destruction à basse température sous vide partiel.

2° Accélérer la réaction, ce qui diminue la durée des pertes. On est alors conduit à opérer à température plus élevée, ce qui augmente les pertes par unité de temps. Il est difficile de déterminer la température optimum conciliant au mieux ces deux facteurs contradictoires : durée de réaction et pertes.

On est conduit à utiliser un catalyseur qui doit être étudié en fonction du milieu destructeur et de la substance à détruire. Sa recherche relève encore à l'heure actuelle de l'empirisme le plus net.

II. — Pour diminuer les pertes par entraînement vésiculaire, il nous faut :

1° Diminuer la quantité de gaz émis, ce qui nous conduit à distinguer les méthodes dans lesquelles la destruction s'opère par un excès d'un réactif gazeux, exemple : Cl de celles utilisant un réactif qui ne donnent de composés volatils qu'avec les substances à détruire, exemple : NO^3H. Ces dernières méthodes sont évidemment préférables. Nous voyons donc que chaque destruction doit être étudiée en fonction des éléments du substrat. On doit utiliser, si possible, des réactifs présentant une affinité spéciale pour le ou les composés à détruire ; ce qui implique qu'on en ait au moins une idée. Ce n'est pas toujours le cas ; n'oublions pas que, par exemple, dans l'extrait sec d'urine existe de 5 % à 30 % d'azote indosé selon les auteurs. En outre, ce ne sont pas forcément les composés organiques les plus abondants qui nous gêneront le plus, par la suite. Il suffit parfois d'une trace d'une substance spécialement stable pour fausser notre résultat et cela surtout par suite de la remarquable aptitude du mercure à donner des complexes.

Ces considérations nous guideront dans le choix des réactifs minéralisants et des catalyseurs.

2° Régulariser l'émission de ces gaz. On y arrive assez bien en opérant sous vide partiel avec un très léger courant d'air à l'aide d'un tube capillaire (sans aucun barbotage bien entendu).

3° Eviter les mousses dues surtout aux protides. C'est là un point assez difficultueux, il peut y avoir entraînement et pertes importantes. L'adjonction de quelques gouttes d'éthanol ou d'alcool caprylique de préférence outre qu'elle est peu recommandable en milieu oxydant est fort peu efficace, le léger courant d'air prévu au paragraphe 2 l'est beaucoup plus.

4° Augmenter la viscosité. Ce n'est pas toujours compatible avec 3 et l'on est le plus souvent contraint de négliger cette exigence opératoire.

Même dans les meilleures conditions : action en milieu sec, température pas trop élevée, adjonction des réactifs par petites quantités à la fois ; condensateur ascendant très efficace, *nous avons toujours constaté des pertes si on opère* en milieu oxydant et acide, c'est-à-dire *sur* Cl^2Hg.

Nous avons alors pensé à tourner la difficulté et faire d'une pierre deux coups en mettant à profit cette volatilité de Cl^2Hg pour extraire le mercure sous cette forme au fur et à mesure de la destruction organique combinant ainsi la destruction et l'extraction. Certaines des conditions optima devenaient alors inverses des précédentes. En particulier, il était évident qu'il fallait chauffer aussi fort et aussi longtemps que possible et prévoir un entraînement par gaz. Nous avons d'abord utilisé un appareil distillatoire comprenant : un kjeldahl et un réfrigérant descendant dont l'extrémité est reliée à un flacon laveur de Durand branché sur une trompe à vide.

On opère à haute température en faisant barboter à l'aide d'un capillaire un rapide courant d'air dans le liquide de destruction bouillant contenu dans le kjeldahl, dans lequel on a mis 10 cm^3 d'une solution de Cl^2Hg à 50 γ /cm^3 de Hg, soit 500 γ. Après trois heures d'entraînement à l'air on arrête l'opération. Le liquide du flacon laveur de Durand est étendu à 500 cm^3 avec H^2O distillée. D'autre part, on étend au même volume 10 cm^3 de la solution de Cl^2Hg à 50γ/cm^3 de Hg. On obtient ainsi deux liqueurs qui ont le même titre, soit 1γ/cm^3 si l'entraînement a été total. On les compare colorimétriquement en opérant sur 5 ou 10 cm^3 de ces solutions étendues.

La solution entraînée est toujours la plus faible. Dans aucune de nos nombreuses expériences, l'entraînement de Cl^2Hg n'a été total. On peut faire varier la dose mise en jeu, modifier le montage, changer le fluide de balayage ; le résultat est toujours le même.

Ainsi, opérant sur des doses variées à l'aide de l'appareil de Pregl à entraînement par la vapeur d'eau, nous avons pu constater que l'entraînement est d'autant plus grand que la solution est plus diluée. Cependant, même en

milieu neutre, même en chauffant l'extracteur, après trois heures de marche à toute vapeur, il n'est pas quantitatif.

En présence de ce résultat négatif, nous avons été contraint de revenir aux méthodes précédentes et nous avons à nouveau étudié les moyens de limiter les pertes en Cl^2Hg volatil.

Convaincu de l'impossibilité de les annuler totalement, nous avons mis sur pied une méthode de destruction entièrement nouvelle, *n'entraînant aucune perte de mercure par volatilisation.* Nous l'étudierons en détail dans la quatrième partie.

Concentration.

Après la destruction qui fournit un liquide contenant l'élément à doser encore noyé dans d'autres substances minérales, vient une étape de concentration et de purification qui sera suivie de l'isolement proprement dit du mercure.

Dans beaucoup de méthodes ces phases se chevauchent et il est difficile de dégager l'ordre chronologique des réactions chimiques.

La plupart des auteurs passent par le sulfure de mercure ou Hg réduit qu'ils précipitent soit seul, soit en présence d'une substance adsorbante. Voici quelques-unes de ces méthodes avec leur mode opératoire.

Méthodes précitant directement SHg sans adjonction de substances adsorbantes.

1° Procédé Kohn-Abrest (1925). « Dans le liquide de destruction, faire passer un courant régulier de SH^2 pendant 18 heures. Filtrer le précipité. Le traiter par 5 cm^3 d'eau régale (une partie NO^3H, trois parties ClH). L'excès en est chassé à froid par évaporation sous vide dans une grande cloche avec de la potasse. Le résidu sec est épuisé par macération dans l'eau tiède. Filtrer, compléter à 2 cm^3. Ajouter 1 cm^3 ClH ». Puis déplacement par le laiton.

2° Procédé Strafford (1937). Après minéralisation, traiter par SH^2. SHg est décomposé par $SO^4H^2 + NO^3H$, alcaliniser, puis électrolyse.

Méthodes précitant SHg ou Hg en présence d'une substance adsorbante.

1° Procédé Vitte (1930).

Précipitation par SH^2 en présence de SCd adsorbant.
Solubilisation des sulfures à l'eau régale.
Réduction par le formol en milieu alcalin.
Solubilisation du mercure par l'eau bromée.
Evaporation de la solution et reprise par l'eau du résidu.

2° En 1935, M. Rangier et Mlle Rabussier utilisent un procédé du même type, mais ils indiquent la préparation de SCd à partir de SO^4Cd par précipitation simultanée de SCd et de SHg. En outre, ils soulignent les conditions d'acidité bien connues nécessaires à la précipitation de SCd :

« La solution acide venant de la destruction (eau régale + ClO^3K), est diluée au demi, portée à l'ébullition pendant cinq ou six heures, enfin additionnée de 4 gr. de phosphate tricalcique et neutralisée par un excès de soude. Le précipité est lavé plusieurs fois par décantation dans un grand bocal de deux litres, puis dissous dans une quantité suffisante de ClH. On dilue à 500 cm^3 avec de l'eau distillée. Ajouter 3 cm^3 d'une solution de SO^4Cd à 5%, puis faire passer SH^2 pendant 30 minutes. SCd précipite en entraînant SHg. Sédimentation de 24 heures, puis laver plusieurs fois par décantation. Finalement, centrifuger. Un excès d'acidité empêche la précipitation de SCd. Le précipité est repris par 2,5 cm^3 de ClH puis, au bain-marie additionné de 2,5 cm^3 de NO^3H, puis de 5 cm^3 d'eau. Neutraliser par Na OH lessive. Dissoudre le louche dans 2-3 gouttes ClH, puis utiliser la solution pour faire la réaction de Nessler ».

3° En 1931, J. Golse et M. Jean utilisent un procédé de précipitation du mercure à l'état réduit avec l'arsenic, qui est à la fois une méthode de concentration, de purification et d'isolement. « Précipiter le sel de Hg^{++} à l'état de Hg métal à l'aide du réactif de Bougault que l'on fait agir sur la solution préalablement additionnée d'une quantité convenable d'acide arsénieux.

As entraîne les traces de Hg. Le précipité est lavé et

traité par Br^2. Après élimination du brome en excès le sel de mercure est amené à la dilution convenable en vue du dosage » (néphélométrique par la réaction de Tanret inversée).

Nous verrons plus loin ce qu'il faut penser de la dissolution par Br^2. Ici Hg doit être colloïdal.

4° En 1939, Llacer donne une technique visiblement inspirée des méthodes précédentes.

Le précipité de SHg est enrobé par SO^4Ba et SBa ? obtenus en ajoutant Cl^2Ba. On redissout après filtration par NO^3H concentré, puis on dose à la diphénylcarbazone.

Nous estimons que les procédés utilisant SH^2 sont lents (18 heures si l'on veut avec Kohn-Abrest une précipitation quantitative peu pratique).

La séparation de SHg des autres sulfures est, on le voit, basée sur sa dissolution par l'eau régale à froid ou au bain-marie, par le sulfonitrique ou par NO^3H concentré.

La plupart de ces procédés spécialement celui de Rangier-Rabussier avec ses multiples opérations, ses lavages successifs, sa dissolution de SHg dans l'eau régale au *bain-marie* entrainent des pertes inévitables.

Les procédés Vitte et Golse utilisent finalement pour séparer Hg une dissolution par l'eau de brôme. Nous pouvons nous demander, si, d'une part, Br^2 ne dissout pas d'autres substances, de l'autre si Hg même à l'état colloïdal est dissous quantitativement par l'eau de brôme. En tout cas, Hg colloïdal est très diffusible ; Vitte, lui-même, l'a signalé, le lavage de cet élément sous cet état entraîne certainement des pertes.

Signalons également un autre mode de concentration basé sur un entraînement par le collodion (43).

Nous n'avons retenu aucune de ces méthodes de concentration et de purification qui toutes, sont trop lentes et trop compliquées, opèrent à des températures trop élevées ou à des pH trop bas, et nécessitent des lavages sur Hg colloïdal.

Quand nous avons eu besoin de concentrer nos liqueurs, nous avons utilisé les deux procédés suivants.

1° *Concentration en milieu neutre.*

Expérience. — On évapore, à sec, sous vide, à une température inférieure à 40°, une solution de Cl^2Hg. On reprend par l'eau, on ramène au volume initial. On compare colorimétriquement (diphénylcarbazone) avec un témoin. Les intensités de teintes sont identiques, donc il n'y a pas eu de pertes à cette température.

Nous avons opéré avec des solutions à 1 mg/cm³ — 100 γ/cm³ — 1 γ/cm³ — 1/10 γ/cm³ en présence ou en l'absence de ClNa.

Les pertes deviennent notables au-dessus de + 60°.

On peut également opérer sous cloche à vide en présence d'un corps absorbant : KOH (Kohn-Abrest) ou SO^4H^2.

2° *Concentration en milieu basique.*

A) A température d'ébullition. On vérifie qu'il n'y a aucun entraînement de mercure par l'expérience suivante :

On introduit 10 cm³ de solution de Cl^2Hg à 100 γ/cm³ d'Hg dans un appareil de Pregl. On ajoute un excès de KOH ou de Na OH. On entraîne à la vapeur d'eau pendant une heure. Dans l'eau de condensation on ne trouve pas trace de Cl^2Hg. Les quelques centimètres cubes de liquide restant dans l'appareil sont recueillis dans l'absorbeur de nettoyage. On rince trois fois l'appareil avec quelques cm³ d'eau chaque fois. On réunit ces eaux de lavage au résidu précédent. On ajoute un excès de ClH, on dilue à un volume déterminé (50 cm³). On neutralise par CO^3Ca, on filtre, puis on fait la réaction colorée sur une partie aliquote.

L'intensité de teintes est la même que celle fournie par une solution de même titre non soumise à l'entraînement, mais ayant subi l'action de KOH, la dilution, l'addition de ClH en excès, la neutralisation par CO^3Ca, puis la filtration.

Donc, il n'y a pas eu entraînement de mercure.

B) En dessous de + 400° expérience :

On met dans un kjeldahl 10 cm³ d'une solution de Cl^2Hg à 1 mg/cm³ d'Hg, puis un excès de potasse. On adapte un réfrigérant descendant et on chauffe le kjeldahl à sec

puis au rouge, HgO est décomposé, Hg se condense en une collerette à la base du col du kjeldahl, mais il ne nous a pas été possible de retrouver Hg^{++} dans le distillat.

Donc, si l'on reste en dessous de + 400°, température de décomposition de HgO, en milieu basique, aucune perte de mercure n'est à craindre.

CHAPITRE II

ISOLEMENT DU MERCURE

Ayant détruit la matière organique sans perte de mercure, il nous faut maintenant isoler cet élément, opération qui peut s'envisager de plusieurs façons.

1° Par le chlorure mercurique. Nous avons vu que l'extraction n'était pas quantitative.

2° Par une suite d'opérations plus complexes, qui toutes visent à obtenir finalement le mercure, soit sous forme ionisée, soit sous forme métal.

Dans toutes ces méthodes, nous avons toujours à un moment ou l'autre une phase de réduction de Hg^{++} en Hg^{0} (métal), suivie parfois d'un raffinage du métal.

Réduction.

Une réduction est toujours un gain d'électron ou une perte de valence (5), opération que l'on peut réaliser :

1° Soit par voie purement chimique à l'aide de corps ou de radicaux électro-positifs ou susceptibles d'engendrer des corps électropositifs dans les conditions expérimentales considérées.

2° Soit en fournissant aux ions Hg^{++} des électrons par voie d'électrolyse.

3° Soit, ce qui est un cas intermédiaire, par voie de déplacement par un couple.

4° Soit en utilisant le fait que le mercure est un métal noble, monoatomique, facilement libéré de ses composés peu exothermiques.

I. — Réduction par voie chimique.

Le réducteur utilisé doit répondre à deux conditions :

a) Etre assez électropositif pour réduire quantitativement Hg++.

C'est là une condition qui peut être remplie pour un composé mercuriel et ne plus l'être pour un autre. Autrement dit le mercure sous forme d'ions au maximum Hg++ peut être plus ou moins facile à réduire suivant l'anion avec lequel il est combiné, suivant sa forme ionisée ou complexée, suivant le pH du milieu.

Expérience de réduction avec 3 gouttes de formol :

		à froid	à chaud
Cl^2Hg 100 γ/cm³ de Hg	milieu neutre	—	—
— transformé en	HgI^4K^2 (ClH)	—	—
— —	(CH^3COOH)	—	—
— —	(neutre)	—	—
— —	(NH^4OH)	—	—
— —	(Na OH)	+ très rapidement	+ instantanément

Donc, les complexes peu ionisés se réduisent beaucoup plus facilement. C'est là un fait général ; ainsi certains métaux lourds sont très faciles à réduire sous forme de complexes alcalins ; ce sont : Cu, Hg, Ag, qui donnent respectivement la liqueur de Fehling, le réactif de Nessler ; la liqueur de Tollens, que l'on peut considérer comme des solutions de CuO, HgO, AgO. Ce fait, a, on le sait, reçu de nombreuses applications analytiques en particulier pour le dosage des oses. Il a également été utilisé dans le cas qui nous occupe ici.

b) Ce réducteur doit, en outre, être assez facile à détruire ou à éliminer d'une façon ou de l'autre afin d'en chasser

l'excès indispensable à une réduction quantitative du mercure.

Choix du réducteur utilisé.

Nous l'avons fait en tenant compte :

— de l'action réductrice,
— de la facilité d'élimination de l'excès,
— de la commodité d'emploi (produits courants ou faciles à préparer, non toxiques, peu coûteux).

Les réducteurs courants que la chimie met à notre disposition sont :

— *dans la série minérale* :

— l'acide hypophosphoreux ou R. de Bougault,
— les hydrosulfites, sulfites, thiosulfites alcalins,
— le chlorure stanneux.

— Les thiosulfites n'ont pas une action quantitative sur le réactif de Nessler. Ils ne réduisent nullement Cl^2Hg.

— Les sulfites réduisent quantitativement le Nessler, mais nullement Cl^2Hg.

— Le chlorure stanneux a une action très spéciale, nous l'avons vu.

— Restent l'hydrosulfite et le réactif de Bougault qui, tous deux, réduisent non seulement le Nessler, mais aussi Cl^2Hg.

— *dans la série organique*, nous trouvons :

— HCHO, les aldéhydes, les oses,
— $NH^2 — NH^2$ et H^2NOH,
— les oses réduisent bien le Nessler, mais ils s'adsorbent au précipité de mercure.
— NH^2NH^2 et H^2NOH sont toxiques.

Reste HCHO sous ses diverses formes polymérisées ou non.

Notre choix définitif sera fixé par l'usage que nous voudrons faire du réducteur et les conditions de son emploi.

Ainsi :

Pour réduire Cl^2Hg en milieu acide, seul, le réactif de Bougault conviendra.

Pour réduire Cl^2Hg en milieu neutre ou basique, nous pouvons utiliser le réactif de Labat.

Pour réduire le Nessler, HCHO peut suffire.

On voit l'énorme différence qui existe suivant la forme du mercure ,difficile à réduire à l'état ionisé, plus facilement réductible quand son ionisation diminue, très facilement réduit quand il est complexé (Nessler). Dans ce cas, des réducteurs aussi doux que $S^4O^6Na^2$ agissent, non quantitativement, bien entendu. (Thèse Gros. *Loc. cit.*, p. 52).

D'autre part, le mercure réduit peut être obtenu, soit colloïdal, soit coulant, ce qui correspond à une différence dans la marche de sa réduction et aussi de ses futures possibilités d'emploi.

Réactif de Bougault : acide hypophosphoreux.

Nous en avons déjà signalé l'emploi au paragraphe concentration : méthode de Golse et Jean. C'est un réducteur très énergique puisqu'il réduit quantitativement le chlorure mercurique même en milieu acide. Il s'autoxyde rapidement et par suite ne se conserve pas. Il convient de le préparer extemporanément par action d'un acide sur l'hypophosphite de sodium.

Hydrosulfite de sodium.

Il réduit quantitativement le chlorure mercurique en milieu neutre ou alcalin. Si la réduction est opérée sur une solution mercurielle très diluée, on obtient du mercure sous forme pour ainsi dire colloïdale. Le louche observé serait, dans certaines limites, proportionnel à la quantité de métal contenu dans la solution, d'où, un dosage phosométrique proposé par Labat et calqué sur celui de l'arsenic par le réactif de Bougault.

Réactifs.

On peut utiliser l'hydrosulfite de sodium du commerce. Nous ne le conseillons pas.

Mieux vaut employer l'hydrosulfite sodico-zincique ou réactif de Labat que l'on prépare extemporanément en mettant 2 grs de grenaille de Zn pur dans un tube à essai avec 5 cm³ de bisulfite du commerce à 36-40° Bé. Dès que la réaction démarre on plonge le tube dans l'eau froide en l'agitant. Au bout de cinq minutes, le liquide surnageant le zinc, peut être employé. Le réactif peut être utilisé pendant les dix minutes qui suivent sa préparation, mais il se décompose rapidement (36).

Mode opératoire.

Traiter la liqueur chlorhydrique de destruction, d'abord neutralisée, par 5 cm³ de réactif fraîchement préparé comme il a été dit. Opérer dans un tube à centrifuger, conique de préférence de 1,5 × 10 cm. Après réduction, centrifuger. Le mercure se sédimente parfaitement après dix minutes à 4.500 t/m. Vider l'excès de réactif. On peut même laver le mercure.

Formol et dérivés.

La réduction peut comporter différentes modalités suivant le réactif employé et suivant l'état plus ou moins colloïdal sous lequel on désire obtenir le mercure.

Réactifs. Ce sont :

— HCHO frais. Solution à 40%. Il réduit quantitativement le réactif Nessler et nous a donné d'excellents résultats, à la dose de 2 ou 3 gouttes par opération.

— HCHO âgé contenant du trioxyméthylène. Il donne une très bonne réduction.

— HCHO préparé extemporanément par dépolymérisation dans l'eau, au bain-marie, du trioxyméthylène. Réactif indiqué par Fleury et Marque (23), qui donnent les doses suivantes :

2 ou 3 cm³ de solution à 2% pour réduire quelques cm³ de Hg N/10.

2 ou 3 cm³ de solution à 2 0/00 pour réduire quelques cm³ de Hg N/100.

Le « Trioxyméthylène » $(CH^2O)^n xH^2O$ insoluble dans l'eau, mais soluble dans KOH d'après Rust qui

en conseille l'emploi. On obtient ainsi du formol à l'état naïssant (54).

Le Formaldehyde-Sulfoxylate de sodium.

Na O-S-OC.H^2-OH. obtenu par réduction de la combinaison bisulfitique du méthanal par Zn en présence de Na (OH). C'est un réducteur extrêmement énergique qui a trouvé de nombreuses applications dans l'industrie sous le nom de *Rongalite*, produit qui n'est malheureusement pas pur. Remarquons que Spécia a lancé le produit à l'état de pureté sous le nom de *Norgalite* pour combattre les intoxications mercurielles. Le F.S. de Na réduit, en effet, à l'état de mercure métal les composés solubles du mercure. En outre, il empêche que le mercure en s'éliminant, soit de nouveau absorbé. La Norgalite est un produit instable et très coûteux ; elle est livrée en ampoules de 5 grs et la solution dans l'eau doit être préparée avant l'emploi. Pour l'usage thérapeutique signalons qu'on l'administre per os à la dose de 2 à 5 grs par prise (solution H^2O), dose quotidienne 10 à 20 grs. L'injection intra-veineuse a même été conseillée par Rosenthal (27). En tout cas, le traitement doit être fait avant toute lésion rénale.

Ce produit est actuellement introuvable.

Mode opératoire avec HCHO ou Trioxyméthylène.

On peut opérer à froid ou à chaud (trioxyméthylène) + 40° au maximum, température suffisante pour dépolymériser le trioxyméthylène. Nous avons toujours opéré sur le réactif de Nessler. On obtient un mercure très réactif, colloïdal si la solution est très diluée. Dans ce cas, on peut stabiliser le sol et en favoriser la formation en opérant à + 60° et en ajoutant 2 cm^3 d'une solution chaude fraîchement préparée de gélatine à 2,5 %. Tel est le procédé indiqué par Fitzgibbon (22) en vue d'un dosage néphélométrique. Il entraîne certainement des pertes de mercure.

Le formol âgé réduit plus vite que le formol frais. Nous avons constaté qu'il n'y a cependant pas intérêt à utiliser un formol chargé artificiellement en trioxyméthylène, car ce dernier se trouve englobé par le mercure lors de la centrifugation consécutive et devient, de ce fait, très

difficile à éliminer. Il en est de même avec le trioxyméthylène potassé (Rust).

Le meilleur réactif est le formol du commerce à 40-50 %, vieux, chargé naturellement en trioxyméthylène et filtré au moment de l'emploi. L'excès en est facile à éliminer, il donne une bonne réduction quantitative et conduit, en outre, à un mercure très réactif, car très divisé, sinon colloïdal. Il y a lieu, en effet, de se préoccuper de la réactivité du mercure obtenu si on veut le doser directement ou le dissoudre facilement par la suite.

C'est pourquoi Fleury et Marque conseillent la réduction en présence de SO^4Ba. En fait :

— Si SO^4Ba est cristallisé, il n'aide pas à former du Hg colloïdal.

— Si SO^4Ba est colloïdal (précipité dans l'acétone), il adsorbe HCHO.

— Enfin, après centrifugation, il est impossible d'éliminer ce SO^4Ba, qui gêne la dissolution du mercure. Nous pouvons dire que l'on obtient les mêmes résultats avec ou sans SO^4Ba, et d'ailleurs le fait d'obtenir le mercure colloïdal n'a pas retenu notre attention, car :

— D'une part, cette manière de faire conduit à des rétentions du réducteur par le colloïde, même s'il n'y a que Hg, ce qui peut être gênant.

— D'autre part, ceci nous oblige à utiliser un réducteur très énergique si l'on veut vraiment du mercure colloïdal. Dans ces conditions, rien ne prouve que le mercure soit le seul élément métallique réduit.

Enfin, la réactivité du mercure réduit, ne semble pas tant dépendre de son état colloïdal, que de la présence de certaines impuretés en particulier autres métaux ce qui, créé un couple local. Du mercure colloïdal, très pur, ne présente pas d'affinité chimique supérieure à celle du mercure coulant souillé par des traces de cuivre, ce qui vient bien à l'appui de notre manière de voir.

Ce que nous avons recherché dans cette étape de réduction, c'est surtout :

— à ne pas perdre de l'élément à doser,

— à ne pas fausser le dosage par apport de réducteurs exogènes. La première condition est remplie aussi bien avec HCHO qu'avec le réactif de Labat ou celui de Bougault ; à condition d'opérer sur $Hg\ I^4K^2$.

La deuxième est beaucoup plus difficile à satisfaire.

Hg réduit absorbe HCHO. On peut s'en rendre compte de la façon suivante :

On prépare une certaine quantité (5 gr.) de Hg réduit à partir de $Hg\ I^4K^2$. On centrifuge modérément et lave trois fois le culot de centrifugation après remise en suspension et centrifugation modérée (2.500 t/m) entre chaque lavage. Dans l'eau du troisième lavage, on ne décèle plus HCHO. On centrifuge à nouveau, mais cette fois à 4.500 t/m. Le mercure change d'état et pour une durée de centrifugation assez longue (1/2 heure), prend l'état coulant. Dans le liquide surnageant on peut caractériser HCHO, précédemment adsorbé par le mercure divisé.

Dans le cas de très faibles doses de Hg, la quantité de HCHO adsorbé est évidemment minime. Son élimination n'en nécessite pas moins des lavages répétés après de longues centrifugations, ce qui entraîne des pertes en mercure ; on connaît, en effet, la facile diffusion de cet élément, aussi bien dans l'air que dans l'eau, surtout quand il est divisé, et encore plus à l'état colloïdal.

S'il se trouve d'autres métaux réduits en même temps que le mercure, leur élimination est impossible, car tous (sauf Fe et Pt) forment des amalgames. Dans ce cas, le mercure doit être purifié par distillation.

Le raffinage du mercure définitivement isolé de sa gangue organique nous apparaît donc indispensable.

II. — Réduction cathodique du mercure.

Il est un autre moyen, physique celui-là, de fournir à chaque cation Hg^{++} les deux électrons qui lui sont nécessaires pour le ramener à l'état atomique, c'est l'électrolyse.

Elle consiste, comme on le sait, en une orientation des ions (préexistants dans la solution envisagée) vers les électrodes où les cations gagnent des électrons et se transforment en atomes électro-positifs, cependant que

les anions perdent un nombre équivalent d'électrons et donnent des atomes électro-négatifs.

Nous avons donc toujours oxydo-réduction : réduction cathodique et oxydation anodique sont deux phénomènes concomitants.

Dans le voltamètre lui-même, le courant n'est pas transmis directement par des électrons isolés, mais le transport des charges négatives est assuré par les ions. La conductivité de l'électrolyte dépend donc du nombre d'ions présent, elle est donc inversement proportionnelle à la dilution, c'est ce que l'on exprime de la façon suivante :

$$1.000\ V\ \gamma = \mu$$

1.000 : coefficient de proportionnalité,
V. : volume en litres,
γ : conductivité,
μ : conductivité équivalente, c'est une constante.

Si l'on électrolyse, la solution s'appauvrit en ions, mais tant qu'il y a des molécules non dissociées, l'équilibre est rompu en vertu de la loi dite d'action de masse de Guldberg et Waage appelée dans ce cas loi de dilution d'Ostwald. On a :

$$\frac{\text{anions}^- \times \text{cations}^+}{\text{mol. non dissociées}} = \text{Cte}$$

Pour que la constante reste identique à elle-même il faut qu'une certaine quantité de molécules nouvelles se dissocient. Le passage du courant électrique commence donc par permettre la dissociation des molécules non entièrement dissociées. C'est là, la véritable électrolyse de la théorie de Faraday, secondaire à l'ionisation spontanée par la dissolution.

Tant qu'il y a des molécules non dissociées, la conductivité reste donc constante.

Quand toutes les molécules se sont dissociées, le nombre d'ions diminue au cours de l'électrolyse, alors que la conductivité s'abaisse et tend vers ε.

La différence de potentiel ohmique aux bornes du voltamètre augmente et tend vers $+\infty$.

Nous ne devons pas considérer seulement la diminution du nombre total d'ions au cours de l'électrolyse, mais aussi, certains phénomènes de diminution ou d'accumulation locale d'ions.

En effet, le transport des charges à l'intérieur du voltamètre étant réparti également entre anions et cations et ces divers ions ne se dirigeant pas à la même vitesse vers leurs électrodes respectives, il en résulte :

Une accumulation d'électrolyte près de l'électrode vers laquelle se dirige l'ion le plus rapide.

Un appauvrissement d'électrolyte près de l'électrode vers laquelle se dirige l'ion le plus lent.

Les vitesses relatives des deux ions, l'un par rapport à l'autre s'expriment par leurs nombres de transport dont la somme est égale à 1 par définition (Hittorf). En effet, si seuls les ions venant se décharger sur les électrodes se déplaçaient lorsque, par exemple quatre cations seraient libérés à la cathode et par suite quatre anions à l'anode ; notre répartition des ions dans l'électrolyte qui, avant le passage du courant, était schématisée par la fig. 1, serait, schématisée après le passage du courant par la fig. 2.

A + A A A A A A A A C —
Schéma n° 1 B B B B B B B B B B

A + A A A A C —
4 A libérés B B B B B 4 B libérés
Schéma n° 2

Mais, en réalité, tous les ions se déplacent, les uns vers l'anode, les autres vers la catode, de façon qu'au moment de la rupture du courant électrique la charge de chaque anion soit neutralisée par la charge du cation correspondant, cations et anions se retrouvant dans la position respective schématisée en I. Il suffira, pour que cette condition soit remplie, que le déplacement relatif des anions et des cations soit de quatre rangs.

Si les deux ions se meuvent avec la même vitesse, les ions B devront se déplacer de deux rangs vers la droite, et les ions A de deux rangs vers la gauche. Dans ce cas l'appauvrissement de la liqueur en sel, sera le même au

voisinage des deux électrodes fig. 2. Mais si les deux ions ont des vitesses différentes, si l'ion B a, par exemple une vitesse trois fois plus grande que celle de l'ion A, les ions B se déplaceront de trois rangs vers la droite et les ions A de un rang vers la gauche. Il est bien évident que, dans ce cas, l'appauvrissement au voisinage de la cathode sera trois fois plus petit qu'au voisinage de l'anode.

Tels sont les phénomènes dits de migration (Hittorf) qui jouent un rôle très important en électrolyse et dont la conséquence est, comme on le voit, une concentration du bain du côté où l'ion libéré a la plus grande vitesse.

D'une façon générale, les anions ont une plus grande vitesse que les cations ; l'électrolyte s'appauvrit surtout à la cathode. Pour combattre ce phénomène, il convient de rétablir sans cesse l'homogénéité du bain à l'aide des procédés suivants :

— Mobilisation des ions par champ magnétique (règle des trois doigts).

— Brassage du liquide.

— Mobilisation de l'anode (Lassieur-Berthiaux) (fig. 4).

— Circulation de l'électrolyte à contre-courant dans le sens anode-cathode. Si la vitesse de l'électrolyte est égale à la vitesse de migration des anions on évite tout transport apparent de cet électrolyte vers l'anode. Ce dernier procédé a d'ailleurs des applications industrielles : cellule Towsend pour préparer Na OH et Cl^2 par électrolyse de Cl Na dissous.

Mais pour que le courant électrique passe dans notre voltamètre, il ne nous suffit pas d'appliquer aux bornes de celui-ci la d.d.p. ohmique calculée d'après la résistance et l'intensité ; il nous faut encore y ajouter une d.d.p. égale à la force contrélectromotrice due à la chute de potentiel au contact de l'anode avec le bain et à la deuxième chute de potentiel due au contact de la cathode avec le bain.

Cette force contrélectromotrice est donc égale à la somme des tensions de polarisation des ions envisagés, tension que nous ne connaissons pas en valeur absolue et que l'on repère par rapport à un zéro arbitraire : le potentiel de l'ion H+ en solution N.

D'après les données précédentes nous voyons que, si nous n'avons pas d'autres ions que ceux du sel, exemple Cl^2Hg, correspondant au métal Hg que l'on veut déposer, le courant n'a d'autre véhicule pour traverser le bain que les ions $Cl+$ et $Hg+$ qui ne donnent pas lieu à des réactions secondaires avec l'eau. La concentration de $Hg+$ diminue, l'intensité décroît et devient tellement faible que l'électrolyse ne peut plus se terminer pratiquement. En même temps, la tension à appliquer aux bornes de la cuve devient considérable.

La présence d'un acide, d'une base, d'un sel alcalin, ou de tout autre corps susceptible d'envoyer des ions $H+$, permet au courant de passer constamment avec la même intensité, sensiblement avec le même voltage. De plus, la présence des gaz est nécessaire pour activer la diffusion.

Alors, la loi de Faraday s'applique toujours, mais à la condition de tenir compte de l'arrivée à la catode non seulement des métal-ions, mais encore des ions $H+$ et des autres cations s'il y en a. La quantité de métal déposé est évidemment bien loin d'être proportionnelle au courant qui passe.

Remarquons que, toutes les fois qu'il a action secondaire, la concentration des ions $H+$ ou OH^- augmente, ce qui peut retarder indéfiniment le terme de l'opération. En effet, en vertu de la loi de Sprague, l'ordre de décomposition d'un mélange d'électrolytes différents est déterminé par celui des chaleurs de formation des corps en présence, ceux dont la chaleur de formation (c'est-à-dire la tension de polarisation d'apres Thomson-Berthelot), est la plus faible, sont les premiers décomposés.

Exemple : dans l'électrolyse d'un mélange de Cl^2 Ni (2,017 V) et de SO^4Cu (1,571 V), c'est le chlorure de cuivre qui s'électrolysera le premier.

Nous voyons que d'après le tableau des tensions de polorisation, Hg peut se déposer sur la cathode en solution acide, car il ne nécessite que des tensions inférieures à celle de $H+$. En fait :

1° $H+$, comme l'a montré Caspari, a une tension de polarisation variable avec le métal constituant la cathode.

Exemple :

Pt platine ou spongieux. . . .	0,00 Volt
Au	0,03
Pt poli.	0,09
Cu poli.	0,41
Ag poli.	0,50
Cu amalgamé.	0,51
Hg.	0,78

2° Cette tension varie avec la densité du courant, elle augmente avec celle-ci.

Cette propriété du métal cathode disparaît au moment où celle-ci est recouverte par l'élément électrolysé et la cathode joue alors le même rôle que, si elle était constituée exclusivement de cet élément. Ceci semble avantageux dans le cas de Hg. En fait, nous devons considérer deux cas pour le dépôt suivant la nature des électrodes :

1° Electrodes ne s'amalgamant pas :

C adsorbe les gaz, ce qui gêne dans la suite.
Pt poli. Ne retient pas bien Hg qui coule le long de l'électrode.
Fe est attaqué par le bain.

2° Electrodes s'amalgamant :

Au s'amalgame bien, électrode peu résistante.
Ag donne un bon dépôt très adhérent.
Cu très bon dépôt, très visible.
Al donne $Al(OH)^3$.

Dans toutes nos expériences, ces électrodes étaient des fils ou des lames. La densité de courant était rendue aussi homogène que possible par l'emploi d'anode tubulaire ou circulaire.

Qualité des dépôts de Hg.

1° Le métal ne se dépose pas pur, car il faut augmenter la différence de potentiel aux bornes très au-dessus de la valeur théorique donnée pour une concentration N, d'où électrolyse d'autres cations.

2° Pour rendre le dépôt quantitatif, nous avons favorisé

autant que possible la diffusion de l'électrolyte comme nous le verrons un peu plus loin.

3° Pour la même raison, nous avons cherché à accroître la conductivité. Nous n'avons pu chauffer (perte de $Hg++$). Nous avons ajouté SO^4Mg ou SO^4Na^2, sels qui donnent des complexes avec $H+$, mais la tension de polarisation de ces complexes est encore trop faible et il se dégage H^2. La présence de sels alcalins de Na ou de K gêne beaucoup, elle est inévitable, dans les résidus de destructions de milieux biologiques.

Générateur électrique.

Nous avons dû utiliser une source de courant de force électro-motrice assez élevée pour toutes nos expériences d'électrolyse. Pratiquement, un redresseur 32 V-6A en parallèle avec une batterie d'accumulateurs 12 V-120 A/h. Nous avons prévu un fusible 5A, un rhéostat en série dans le circuit en amont de l'ampèremètre, enfin, un voltmètre de précision en dérivation.

Appareils — Résultats expérimentaux.

1° Dès les premiers essais effectués avec une solution de Cl^2Hg à 1 mg de Hg par cm^3, nous avons constaté la très faible dissociation de ce sel. L'intensité du courant électrique est si minime que le rhéostat ne manifeste pratiquement pas son effet sur le voltmètre (de précision), car la résistance intérieure du voltamètre apparaît énorme surtout vers la fin de l'essai, qui a duré en moyenne de 15 heures au lendemain à 9 heures. Nous cherchons, sur le liquide restant, à caractériser $Hg++$ par la diphénylcarbazone.

Nous en décelons la présence, donc l'extraction est incomplète après la durée indiquée. Après 24 heures, elle semble avoir atteint sa limite qui est loin d'être nulle, puisque la diphénylcarbazone donne encore une coloration approximativement comparable à celle fournie par une solution à 10 γ c/m^3 de Hg.

Ces expériences ont été faites avec anode de graphite et cathode de platine. Dès que la dose totale de mercure

dépasse 100 γ une partie de Hg ne reste pas adhérent à l'électrode, mais s'écoule le long du fil de platine.

2° Nous avons alors fait des essais parallèles avec Pt d'une part et Hg ou Cu de l'autre. Avec une cathode s'amalgamant, il n'y a aucune perte de mercure et il semble que l'extraction soit légèrement plus poussée. Nous tentons alors la mobilisation du liquide par agitateur rotatif à hélice, c'est là un dispositif compliqué, avec lequel on risque d'abîmer les électrodes, mais la limite d'extractions est repoussée vers 5 γ cm^3. C'est là le chiffre indiqué par certains auteurs américains utilisant l'électrolyse pour déceler le mercure (30).

3° Nous avons alors essayé un appareil type micro-électrolyseur de Nernst, mais avec une anode de carbone et une cathode de cuivre. Limite d'extraction : environ 10 γ cm^3, ce qui peut s'expliquer par le fait du non brassage de l'électrolyte.

4° Nous avons alors étudié des appareils d'électrolyse continue à contre-courant d'électrolyte.

D'abord, l'appareil type Flandin et Danger. Son avantage majeur est d'être alimenté à pression hydrostatique constante. Les électrodes ont une grande surface, mais leur distance respective est grande, d'où une résistance ohmique très élevée et une grande lenteur d'extraction.

5° Nous essayons alors l'appareil suivant composé de deux électrodes perpendiculaires l'une à l'autre, chacune d'elles étant inclinée à 45° par rapport à la verticale. L'alimentation est assurée par une burette montée en vase de Mariotte et dont l'extrémité affleure l'anode. Le liquide s'écoule goutte à goutte de la burette, suit l'anode (mine de plomb), puis roule sur la cathode en platine.

Les avantages sont les suivants :

Courant continu d'électrolyte de l'anode vers la catode.
Alimentation (en électrolyte) à pression constante.
Résistance ohmique très faible.

Les inconvénients sont :

Une électrolyse localisée en un point de la cathode, le réglage délicat de la distance des électrodes.

Pour y obvier, nous essayons de faire écouler le liquide goutte à goutte entre deux électrodes parallèles et presque horizontales. L'appareil est très difficile à régler et ne donne de dépôt que d'un côté de la cathode.

6° Nous imaginons alors d'utiliser comme anode, une plaque horizontale et mince de graphite (10 m/m) percée d'un trou dans l'axe duquel on place la cathode verticale en platine. On obtient ainsi un contre-courant d'électrolyte continu à pression constante. L'alimentation est assurée par un tube adducteur affleurant à la lame de graphite dont tout le pourtour est recouvert de paraffine. Le vase de Mariotte est encore utile, il sert à régulariser l'écoulement par goutte le long de la cathode qui dépasse légèrement en dessous de la plaque de graphite. La résistance est très faible, le dépôt bien étalé sur une grande longueur et tout le tour de la cathode. Le point le plus difficultueux nous a été de diriger la formation des gouttes sur l'anode. On n'y parvient pas sur le graphite tel quel, il n'y a aucune difficulté spéciale sur le graphite recouvert de paraffine ou de stéarine.

7° Nous avons encore perfectionné l'appareil en plaçant les électrodes entre les branches d'un fort aimant en fer à cheval, de façon à produire un brassage magnétique selon la règle des trois doigts.

La limite d'extraction avec cet appareil réglé pour donner un écoulement de 1 goutte par minute environ, est située à la limite de sensibilité visuelle de la diphénylcarbazone, soit 1/10 γ cm^3.

On voit que si l'on admet, sur l'extraction, une erreur, par défaut de 1/1000 la méthode est utilisable pour des solutions contenant du mercure mercurique à une concentration égale ou supérieure à 100γ/cm^3, soit 100 mg par litre ou 10 mg/100 cm^3, ce qui est l'ordre de grandeur des dosages électrolytiques courants. L'emploi du procédé est donc très légitime à l'échelle macro-analytique. Il ne l'est pas dans le cas du *microdosage*.

L'électrolyse laisse toujours du mercure parce que, d'une part, la résistance de l'électrolyte augmente par suite de la diminution du nombre d'ions ; de l'autre parce que la tension de polarisation croît avec la dilution. On ne peut rien contre ce dernier facteur, mais on peut penser améliorer le premier paramètre.

On peut être tenté de garder le nombre des ions constant, en utilisant une anode soluble, mais il faut que l'élément ainsi substitué du mercure ait une tension de polarisation supérieure à celle du mercure. Or, ne sont dans ce cas, que les éléments qui le suivent, dans la série des tensions de polarisation, soit Ag (—0,77 V), Pd (— 0,79 V), Pt (— 0,86 V) et Au (— 1,08 V). Mais l'argent donne un chlorure pratiquement insoluble, le palladium et le platine ne sont pas attaqués par le chlore même naissant. Seul, l'or paraît convenir, mais remarquons que :

1° Il n'est sans doute pas attaqué quantitativement par le chlore naissant.

2° Que le procédé ne serait applicable que dans le cas où la loi de Sprague serait rigoureusement suivie. Or, il n'en est rien, pour une certaine dilution, la tension de polarisation du mercure atteint et dépasse 1,08 V en valeur absolue. Dès lors, il y aura électrolyse concomitante de Cl^3Au. Mais dès que la moindre parcelle d'or s'est déposée à la cathode, le système électrolytique mixte devient, d'une part : (anode) graphite — Cl^2 Hg — (cathode). Force contre-électromotrice — 1,08 V et Ct^e.

De l'autre : (anode) Au — Cl^3 Au — (cathode). Force contrélectromotrice O.

Le courant servira uniquement à transporter Au de l'anode soluble à la cathode qui s'engraisse (galvanoplastie) et nullement à extraire notre mercure.

Il nous est donc apparu totalement impossible aussi bien du point de vue théorique qu'en pratique, d'assurer un nombre constant d'ions par électrolyse. C'est pourquoi la tension à appliquer aux bornes augmente sans cesse, c'est pourquoi l'extraction n'est jamais quantitative quoiqu'on fasse.

Au contraire, la constance du nombre d'ions (c'est-à-dire de la conductivité), et concomitamment le déplacement quantitatif du mercure peuvent être assurés très facilement par déplacement.

Il est une cause de perte spéciale à l'électrolyse et qui lui est consécutive : lavage de la cathode en fin d'opération. On lave goutte à goutte avec 10 c/m^3 d'H^2O bi-distillée que l'on recueille soigneusement. On la traite comme

pour dissoudre Hg par le procédé au chlore naissant, que nous indiquerons plus loin ; puis on fait la réaction à la *diphénylcarbazone*.

Nous avons fait l'expérience à circuit ouvert et à circuit fermé.

1° Sans courant, les pertes par lavage de la cathode sont variables, toujours réelles.

— très importantes avec un métal ne s'amalgamant pas comme Pt, surtout pour les petites doses.

— beaucoup moins conséquentes avec une cathode s'amalgamant, et dans ce cas, elles ne sont pas proportionnellement plus fortes pour les petites doses que pour les grandes. Nous croyons que ce fait peut s'interpréter par une action de surface. Hg se fixe sur Cu ou sur Ag en donnant un amalgame superficiel. Dès que toute la surface active de la cathode est légèrement amalgamée, le Hg qui se dépose par la suite est peu adhérent. Donc une électrode de surface donnée ne retiendra bien qu'un certaine quantité de Hg, d'où l'avantage des électrodes de gros diamètre, c'est-à-dire de grande surface active, d'où aussi l'explication du fait, qu'au-delà d'une certaine dose (de l'ordre de 100 γ pour nos électrodes), les pertes croissent extrêmement vite.

2° Avec courant, il y a encore pertes par entraînement mécanique au-dessus de 10 γ avec une électrode ne s'amalgamant pas (Pt). Avec une électrode amalgamable Cu ou Ag, on ne décèle aucune trace de Hg dans les eaux de lavage de la cathode, même par les procédés spécifiques les plus sensibles à notre disposition.

III. — Déplacement du mercure.

C'est, en fait, une réduction par un élément plus électropositif.

On sait depuis très longtemps qu'une lame de Cu poli, plongée dans une solution de Cl^2Hg se ternit et se recouvre d'amalgame. On dit que le cuivre déplace le mercure.

Le mécanisme de ce déplacement est complexe et résulte de la superposition de deux phénomènes :

— d'une part, la génération électro-chimique d'un courant,

— d'autre part, une électrolyse subséquente.

On peut séparer ces deux phénomenes en utilisant un dispositif composé d'une lame de Cu *électrolytiquement pur* et d'une lame de graphite. Ces deux électrodes plongent dans une solution de Cl^2Hg et sont reliées entre elles par un fil conducteur. Dans ces conditions, on constate que Hg se dépose *sur le graphite.*

En effet, on a :

1° Cu tension pol. — 0,29 V, Hg — 0,75 V. Le cuivre a donc une pression de dissolution supérieure à celle du mercure. Par suite, il perd deux électrons, s'ionise, donnant Cl^2Cu, cependant que Hg^{++} regagne deux électrons, repasse à l'état atomique et se dépose sur le graphite. On a donc une pile, type Daniell dont la force électro-motrice est : $-0{,}29 - (-0{,}75) = +0{,}46$ V et dont Cu est le pôle — et le charbon le pôle +.

2° Mais ces deux électrodes sont court-circuitées, le courant circule donc à l'intérieur de la pile et il va du — au +, c'est-à-dire de Cu à C, électrodes qu'on peut considérer alors comme les bornes, changées de signe, d'un voltamètre. Le métal, suivant toujours le courant, se déposera sur le charbon.

C'est donc la fermeture du circuit qui entraîne à la fois la genèse d'un courant d'électrons et le dépôt de l'élément le moins électro-positif. Cu dans le cas de l'élément Daniell ; Hg dans le cas qui nous occupe ici. Une preuve qu'il en est bien ainsi, c'est qu'en circuit ouvert, et avec Cu *chimiquement pur*, on ne constate aucun dépôt de Hg sur C. Si on relie les deux électrodes, à l'aide d'un circuit très résistant (voltmètre), on constate un très lent dépôt de Hg sur C. Cette dernière expérience doit se faire en *fermant le circuit avant* d'immerger la lame de cuivre. En effet, Cu chimiquement pur, seul se recouvre lentement, puis plus rapidement de Hg et dès le moment où il est un tant soit peu amalgamé, il ne se forme plus de dépôt de Hg sur l'autre électrode. C'est que Cu, même chimiquement pur contient d'infimes

impuretés conductrices ou présente simplement des différences dans l'état microcristallin qui jouent le même rôle que notre charbon de tout à l'heure.

Elles vont fermer le circuit ; ainsi se trouve constitué un couple local : Cu — Cl^2Hg — impureté Hg se dépose sur l'impureté, cependant que Cu émet des ions Cu^{++}. Puis la trace de mercure déposé s'amalgame avec Cu, court-circuite le système et joue le rôle de l'anode de graphite de notre première expérience, autrement dit, elle va « s'engraisser » (clef. l'anode de Cu de la pile Daniell).

La conséquence de la présence d'impuretés conductrices dans les métaux, est donc une dissolution de ceux-ci, et un déplacement des éléments moins électro-positifs présents à l'état d'ions dans le milieu. On sait que Thyssen a bâti sur ce fait sa théorie de la corrosion des métaux. On voit que dans le cas qui nous occupe, nous n'aurons pas besoin de deux électrodes distinctes. Il suffira de souiller légèrement notre cuivre, par exemple, en le crayonnant ; le Hg déposé au début court-circuite par la suite le système.

Dans tous les cas, il n'y a pas déplacement par un métal plus électro-positif s'il est *électrolytiquement pur*. Nous avons pu le vérifier expérimentalement avec Cu, obtenu par électrolyse de SO^4Cu avec anode soluble. Il faut toujours que le circuit soit fermé par un élément à caractère électronique différent du précédent. Nous sommes donc conduits à distinguer :

1° L'électrode formé de l'élément le plus électro-positif du système ; c'est elle qui passe à l'état d'ions en fournissant l'énergie nécessaire à la réduction de Hg^{++} en Hg^0. Nous l'appellerons électrode réductrice ou électrode active.

2° L'autre électrode qui ne prend pas part à la réduction électro-chimique, mais joue un rôle physique, elle doit être conductrice et ferme le circuit. C'est sur elle que Hg se dépose toujours initialement. Nous l'appellerons électrode de contact ou électrode de dépôt.

Nous croyons, à l'aide de ces définitions et de cette terminologie très simple, éviter les ambiguités que l'on

trouve parfois, dans les ouvrages traitant, incomplètement d'ailleurs, de cette question des déplacements.

Electrode active.

Elle peut être faite en tout métal plus électro-positif que Hg, c'est-à-dire de Sb (tension pol. — 0,47 V) à Mg (+ 1,51 V). Les métaux plus électro-positifs que Mg, c'est-à-dire Ca, Sr..., etc., donnent des réactions secondaires.

Nous n'avons pratiquement retenu et étudié que : Cu, Sn, Fe, Zn, Al, qui constituent avec Hg^{++} des piles dont les F.E.M. sont respectivement 0,46 V pour Cu, 0,94 V pour Sn, 1,41 V pour Fe, 1,55 V pour Zn, et 2,03 V pour Al. Le tout calculé pour une électrode de dépôt inattaquable par Cl^2Hg.

Electrode de dépôt.

Deux cas sont à considérer :

1° Electrode inattaquable par Cl^2Hg, c'est-à-dire constituée d'un métal dont la tension de pol est supérieure à celle de Hg, soit — 0,75 V.

Nous trouvons dans l'ordre : Ag (— 0,77 V), Pd (— 0,79 V), Pt —(0,86 V) Au (— 1,08 V). Dans cette catégorie rentre encore le graphite. Signalons que ce graphite contient d'ailleurs presque toujours des impuretés métalliques plus électro-positives que le mercure.

— Pd, Pt et C ne s'amalgament pas et donnent lieu à des pertes importantes.

— Ag, Au s'amalgament. Remarquons, à ce propos, que l'or pur ne déplace pas Hg. Il ne le fait qu'en présence d'impuretés plus électro-positives que le mercure.

2° Electrode plus électro-positive que Hg, constituée par les métaux qui nous ont servi tout à l'heure pour fabriquer l'électrode-active.

Dans ce cas, on a deux éléments en opposition. Exemple le système —Fe, Cl^2Hg, Cu +.

On a d'abord le F.E.M. : Fe, Cl^2Hg = 1,41 V.
Puis la F.C.E.M. Cu, Cl^2Hg = 0,46 V.

La F.E.M. de l'élément sera finalement : 1,41 — 0,46 = 0,95.

On peut l'établir également par le raisonnement suivant :

Cu déplace Hg et émet des ions Cu^{++} à leur tour déplacés par Fe, et qui se redéposent sur Cu d'où pas de transport apparent de Cu et une F.E.M. = Fe — Cu.

Nous devrons donc choisir judicieusement notre électrode de dépôt afin, de ne pas affaiblir exagérément la F.E.M. de notre couple, car c'est de celle-ci que dépend la vitesse du déplacement.

Réalisation du couple, trois cas.

1° Couple proprement dit avec deux électrodes distinctes court circuitées, exemple :

— Couple Zn — Cu — F.E.M. = 0,80 — (— 0,29) = 1,09 V.

— Couple Smithson Sn — Au — F.E.M. = 0,19 — (0,75) = 0,94 V.

On voit que l'électrode de référence est Hg déposé et non pas Au qui n'est pas attaqué par Cl^2Hg.

— Couple Smithson modifié : Fe — Au — F.E.M. = 1,41 V.

— Couple Mayencon Bergeret : Fe — Pt, F.E.M. = 0,94 V.

Nous recommandons un couple avec une électrode active très électro-positive comme Zn (+ 0,80 V) et une électrode de dépôt amalgable et moins électro-positive que Hg.

Rejetons donc Pt et C. Nous conseillons Ag moins coûteux que Au, et donnant les mêmes résultats.

— F.E.M. du couple — Zn, Cl^2Hg, Ag + est : 0,80 — (— 0,75) = 1,55 V.

Il convient de prendre une électrode de dépôt d'assez grande surface, sinon on s'expose à des pertes de Hg en fin d'opération, quand on retire l'électrode du bain.

Il faut toujours retirer l'électrode de dépôt avant l'électrode active, c'est-à-dire, sous tension.

2° Couple composé d'une seule électrode, électroniquement hétérogène dans sa masse. Ce peut être :

a) Un alliage. Exemple : laiton (Zn-Cu), mieux encore bronze (Sn-Cu).

Remarquons que l'alliage Devarda (Al 59, Cu 39, Zn 2 très employé en analytique, par exemple pour réduire l'azote nitrique en azote ammoniacal), ne peut convenir, car il contient Al qui donne un amalgame décomposable par l'eau, comme nous l'avons déjà vu.

b) Un métal impur, dont nous ne recommandons pas l'emploi, car l'impureté est, le plus souvent, inconnue.

3° Couple composé d'une seule électrode active constituée d'un métal pur plus électro-positif que Hg et d'une impureté connue et artificiellement apportée.

Cette impureté joue le rôle d'électrode de dépôt initial, deux cas :

a) L'impureté peut être attaquée par Cl^2Hg, exemple : Zn cuivré. Système à rejeter, car si Zn a pu être cuivré, c'est qu'il est impur. Nous retombons dans le cas 2° *b*.

b) L'impureté n'est pas attaquée par Cl^2Hg, exemple : Cu crayonné (C).

Hg se dépose, au début, sur l'impureté et, en fait, le couple est toujours — métal de l'électrode active, Cl^2Hg, Hg+ l'électrode active peut s'amalgamer, exemple : Cu, Zn. L'électrode peut ne pas être amalgamable, un seul exemple : Fe.

C'est cette dernière catégorie de couples qui est la plus facile à préparer et à manipuler. Ce sont eux qui entraînent le moins de pertes mécaniques lors de la sortie du bain (du moins ceux avec électrode amalgable), car les deux pôles du couple se trouvent toujours retirés en même temps du liquide à extraire ; le circuit ne peut jamais être ouvert, *aucune fausse manœuvre n'est à craindre.*

L'usage d'électrode amalgamable, la force électromotrice du couple, la nature de l'électrode active, ne sont pas indifférents, bien loin s'en faut.

Rôle de la F.E.M. du couple.

1° *Action sur la vitesse d'extraction.*

Plus la F.E.M. est élevée, plus l'extraction est rapide. Celle-ci, quelque soit le couple envisagé, croît très vite au début de l'opération, passe par un maximum, puis décroît assez lentement, comme nous avons pu le voir, sur des prises d'essai faites à divers moments de l'extraction. On les traite par IK qui précipite tous les cations, sauf Bi, Sb, Hg et les alcalins et alcalino-terreux.

On centrifuge, filtre et sur le filtrat, on fait la réaction de Nessler, qui permet une évaluation approximative des ions Hg^{++}, restant dans le bain, au moment de la prise considérée. On ne peut utiliser la réaction à la diphénylcarbazone, car celle-ci réagit avec les ions émis par l'électrode active. Exemple : Cu.

La croissance du début correspond, évidemment, à la période de démarrage où Hg se dépose sur le graphite. Puis vient le palier maximum qui dure tant qu'il y a de molécules de Cl^2Hg non dissociées. Par la suite, le nombre d'ions Hg^{++} diminue ainsi que la F.E.M. du couple (formule de Nernst) qui tend, à la limite, vers O. Théoriquement, le déplacement total de Hg, doit être très long, et au moment où on l'arrête, il doit bien rester quelques ions Hg^{++} dans le milieu. En pratique, avec le couple Zn — Ag ou Zn — C (zinc crayonné), l'extraction est telle après 6 heures qu'il est impossible de déceler Hg^{++} par les moyens les plus sensibles à notre disposition. Cela s'entend dans nos expériences, pour une dose totale de Hg toujours inférieure à 100 γ dans le cas du couple Zn-C précédent. En effet, à une augmentation de la surface de dépôt correspond une diminution de la surface active dans le cas des couples 3°. Ce facteur n'intervient pas, avec des couples 1°, exemple : Zn — Ag à deux électrodes séparées, mais il peut y avoir des pertes de Hg au-dessus de 100 γ avec l'électrode de surface relativement réduite que nous avons utilisée.

On a donc, par déplacement, une extraction très supérieure à celle donnée par l'électrolyse et cela avec une D.D.P. cependant beaucoup plus petite. C'est que, dans le dernier cas, nous l'avons vu, la conductibilité baisse. Dans le premier, au contraire, elle reste constante.

Nous concluons que, si l'extraction électrolytique est incomplète, c'est surtout par augmentation de la résistance, entravant le passage du courant, beaucoup plus, que par accroissement de la tension de pol de Hg^{++}.

2° *Action sur les éléments déplacés.*

Un élément déplace tous ceux qui le suivent, dans le tableau des tensions de polarisation. Suivant la F.E.M. du couple envisagé, nous déplacerons donc un nombre variable d'éléments. Pour être sûr de ne déplacer que Hg, il faudrait opérer, soit sur une solution pure de sel mercurique, soit sur une solution ne contenant que des cations plus électro-positifs que Hg^{++} et avec une F.E.M. inférieure en valeur absolue à celle qui le sépare de l'élément précédent dans le tableau des tensions de polarisation : Sb — (0,47 V), soit : — 0,75 — (0,47) = 0,28 V en valeur absolue.

(Nous disons une F.E.M. et non une D.D.P., car en fin d'extraction, il n'y aurait plus de Hg^{++}, la résistance serait ∞ et la D.D.P. = F.E.M.).

Si l'on opérait ainsi, la durée d'extraction serait trop longue. Donc :

— ou bien, il faut extraire une solution de Hg^{++} pur,

— ou bien, extraire en bloc tous les éléments déplacés dans les conditions expérimentales, puis raffiner Hg par distillation ou par tout autre procédé.

Rôle des électrodes amalgamables ou non.

Le déplacement nous donne toujours notre Hg quantitativement au point de vue micro-analytique. Suivant la façon dont nous allons avoir à le séparer de l'électrode, la nature de celle-ci facilitera l'opération ou contrariera nos projets.

1° Nous pouvons distiller Hg. Nous sommes conduits à retirer l'électrode du bain d'extraction, à la laver, à la sécher, en un mot à la soumettre à de multiples manipulations. Dans ces conditions, une électrode amalgamable est tout indiquée : Zn ou Cu dont la tension de pol est bien inférieure, mais qui se présente sous forme de fils faciles à travailler.

2° Nous avons également utilisé une autre *méthode inédite personnelle*, qui consiste à extraire Hg à l'aide d'une électrode active, que l'on dissout ensuite par un acide n'attaquant pas Hg. Les meilleurs résultats sont alors obtenus, avec une électrode ne s'amalgamant pas, c'est-à-dire en Fe. Ce métal présente, en outre, l'avantage d'être dissous par des acides, même très dilués, ou par des acides organiques (acide acétique).

On opère l'extraction dans un tube conique à centrifuger, à l'aide d'un petit clou crayonné ou de limaille dégraissée. On dissout Fe restant par ClH 1/10 on centrifuge trigfue. Hg se retrouve quantitativement dans le fond du tube.

Choix du métal de l'électrode active.

Lors du déplacement quantitatif de Hg, les ions Hg^{++} sont remplacés par les cations émis en quantité équivalente par l'électrode active, et c'est pourquoi la conductivité de l'électrolyte reste constante.

Si l'on opère sur une solution pure de Hg^{++}, les ions Hg^{++} sont donc quantitativement remplacés par d'autres cations dont l'évaluation peut être plus facile, plus sensible et plus spécifique.

C'est ainsi qu'il nous est venu à l'idée de substituer au dosage de Hg^{++}, le dosage plus commode d'une autre cation.

Nous étudierons le dosage indirect de Hg^{++} par substitution de cation dans la quatrième partie.

Cependant, dès maintenant, notons l'importance du choix du métal constituant l'électrode active, qui est celui qu'il nous faudra finalement évaluer. Signalons la généralité et la richesse de possibilités de la méthode.

C'est là, encore, une application du déplacement de Hg, problème électro-chimique, dont l'importance justifie amplement, à nos yeux, les expériences, le temps et la place que nous lui avons consacrés.

IV. — Auto-réduction des composés peu exothermiques de Hg.

Nous l'étudierons en détail dans la quatrième partie.

PURIFICATION

Nous avons vu, que Hg obtenu par réduction à l'aide de HCHO a besoin d'être purifié. Nous savons que l'électrolyse ou le déplacement, à moins de s'effectuer sur une solution pure de Cl^2Hg donne du Hg souillé de métaux étrangers. Une purification du mercure est donc indispensable. Elle s'impose à des stades variés dans toutes les méthodes existantes. Elle peut avoir lieu avant la réduction, ou après ; être unique ou se répéter plusieurs fois ; porter sur Hg^{++} (dans les méthodes sans réduction), ou bien sur Hg. Elle existe toujours.

A) *Méthodes portant sur Hg.*

1° Distillation de Hg.

C'est une opération qui a lieu, dans la plupart des méthodes après la libération du métal, et c'est pourquoi nous jugeons bon d'en situer l'étude à cette place, immédiatement après la réduction.

Au point de vue technique, quatre cas se présentent, suivant le mode de réduction de Hg.

a) Hg réduit par voie chimique. Centrifuger, rejeter l'excès de réducteur, évaporer à sec, sous vide, sous une cloche, dans une atmosphère saturée de vapeur de Hg. Etirer le tube à essai en capillaire, puis distiller. Hg se dépose dans la partie capillaire que l'on refroidit.

b) Hg réduit par électrolyse.

Nous avons imaginé une cathode chauffante, que l'on peut porter au rouge, à l'aide d'un courant électrique, de 1,5 à 2 A, ce qui vaporise Hg déposé. L'emploi en est très pratique, malheureusement, nous l'avons vu, l'extraction n'est pas quantitative.

c) Hg déplacé par un élément plus électro-positif.

Electrode amalgamable. Exemple : Cu. La sécher par passage dans l'acétone. La placer dans le fond d'un tube à essai, dont on étire la partie médiane en capillaire, et dont nous recommandons de fermer l'extrémité sous vide, peu poussé. Chauffer le fond du tube. Dans ce procédé sous vide, l'électrode n'est pas oxydée et peut resservir.

Electrode non amalgamable (Fe) que l'on dissout. Opérer comme (*a*).

d) Dans notre procédé d'auto-réduction de Hg O, nous combinons réduction et raffinage de Hg, qui distille au fur et à mesure qu'il est libéré.

2° Dissolution sélective de Hg par l'eau de Br^2 (procédé Golse et Jean, Hg en présence des As).

Nous avons vu ce qu'il fallait penser de cette méthode, que nous rejetons.

B) *Méthodes portant sur* Hg^{++}.

1° Par distillation, nous avons vu qu'elle n'est jamais quantitative.

2° Par précipitation sous forme de SHg, puis dissolution dans l'eau régale. Nous avons étudié ce procédé avec la concentration et nous ne l'avons pas retenu, car peu sûr et trop lent.

3° Par isolement sous forme d'un précipité caractéristique (réaction de Nessler). Nous n'avons rien trouvé dans la bibliographie sur cet isolement de Hg par la réaction de Nessler. Nous en avons fait une étude détaillée.

La réaction de Nessler semble quantitative, même avec les plus faibles doses de Hg^{++}, dont on ne trouve pas trace dans le milieu, après la réaction, même à l'aide des moyens les plus sensibles à notre disposition.

On fait la réaction de Nessler, on centrifuge, puis on recherche Hg^{++} dans le liquide surnageant, à l'aide de la réaction spéciale à Al.

TROISIÈME PARTIE

DOSAGE DU MERCURE ISOLÉ

Nous avons obtenu quantitativement notre mercure pur et à l'état de métal, de Hg coulant. Alors, va se poser pour nous, la deuxième question du problème : par quelle méthode allons-nous le doser ?

Les dosages du mercure se divisent en deux grandes classes, suivant qu'il porte sur Hg^0 métal ou sur les ions Hg^{++}. Dans ce dernier cas, il faudra d'abord dissoudre Hg et le faire passer à l'état d'ions au maximum.

I. — Dosage de Hg métal.

1° *Méthodes pondérales.*

a) Pesée à la microbalance, ce qui n'est pas une technique courante.

b) Evaluation du poids par stéréovolumétrie. Distiller Hg, le recueillir dans un capillaire si ce n'est déjà fait. Faire cheminer l'index de Hg dans le capillaire, par chauffage, jusqu'à une partie où la lumière est plus large et où Hg prend une forme sphérique. On mesure le diamètre du globule, au microscope et on en déduit la masse de Hg, connaissant la densité de cet élément soit 13,5 à 0° et en admettant que le globule est une sphère parfaite. La mesure, au travers du capillaire, ne va pas sans erreur optique.

2° *Macro méthodes volumétriques. Dissolution de Hg.*

On utilise toujours la même propriété de Hg. Ce métal, quoique électro-négatif, est cependant attaqué par certains oxydants relativement énergiques, que l'on utilise en quantité connue et en excès. Puis on dose cet excès. Ce sont donc des dosages en retour.

Leur étude nous révèlera l'inanité de la volumétrie, à l'échelle micro-analytique et nous devrons pratiquement utiliser des méthodes colorimétriques, opérant, non plus, sur Hg^{o}, mais sur Hg^{++}. Mais, remarquons que les méthodes volumétriques oxydent quantitativement dans la plupart des cas, Hg en l'amenant jusqu'à l'état de Hg^{++}.

L'étude des dosages volumétriques va donc, pour nous, coïncider avec celle de la dissolution de Hg^{o} en Hg^{++}, opération qu'il nous faudra pratiquer obligatoirement, car, nous l'avons vu dans la deuxième partie, le mercure ne peut être extrait quantitativement et à l'état pur qu'en passant par Hg métal.

Remarquons, cependant, que la volumétrie de Hg^{o} ne se confond pas rigoureusement avec sa dissolution, car entre ces deux opérations, nous trouvons des différences :

a) Différence d'utilisation du réactif. La volumétrie opère à l'aide de réactifs oxydants, en excès, la dissolution aussi, mais dans ce dernier cas, il nous faudra éliminer cet excès qui peut être gênant pour la suite des opérations.

b) Différence d'état du mercure attaqué.

Nous avons toujours opéré la dissolution sur du Hg métal raffiné, c'est-à-dire sur du Hg coulant, qui, comme nous le verrons, est très difficilement attaquable, en très petite quantité. Or, beaucoup des réactifs volumétriques n'ont à agir que sur Hg colloïdal, beaucoup plus réactif.

Nous avons vu (au chapitre Réductions) que ce Hg colloïdal adsorbe du réducteur, que l'on peut éliminer par lavage et centrifugation, ce qui cause des pertes de Hg par diffusion. L'ensemble des erreurs, les unes par excès, les autres par défaut, se compense sans doute très sensiblement quand on opère sur une certaine quan-

tité de Hg colloïdal, disons quelques mmg. Il n'en est plus de même pour un microdosage. Dans ce cas, l'élimination du réducteur est beaucoup plus difficile, elle nécessite plusieurs lavages successifs (pertes de Hg plus grandes) et des centrifugations plus poussées (d'où perte de l'état colloïdal et mauvaise attaque ultérieure par certains réactifs).

Toutes ces raisons font que la volumétrie ne peut être utilisée à l'échelle qui nous occupe. Mais les techniques qui suivent doivent être, du moins pour certaines d'entre elles, applicables avec profit au macro et semi-microdosage de Hg métal.

Méthodes utilisant les halogènes.

Iodométrie.

C'est Rupp et Krauss qui, pour la première fois, en 1905, réduisent les sels de mercure par HCHO, traitent Hg réduit par I^2 en excès, puis dosent l'excès de I^2 par $S^2O^3Na^2$ (53).

Muller applique la méthode aux préparations pharmaceutiques vers 1906. L'attaque de Hg par I^2 avait lieu au bain-marie et durait 1/4 d'heure.

Dans le but de réduire la durée de l'opération, Rupp modifie sa méthode et il utilise dès 1908 du Hg colloïdal obtenu par réduction de l'iodomercurate. La durée d'attaque s'abaisse à 2' à température ordinaire.

Les divers auteurs qui s'intéressent, par la suite, à cette méthode, ne l'utilisent d'ailleurs nullement pour doser Hg, mais pour titrer HCHO (Stuwe, 64), l'hexaméthylène tétramine (Emery et Wright). L'aboutissant de ces recherches est la mise au point par R. Gros en 1924 du dosage de la combinaison bisulfitique de HCHO, qui est, on le sait, parfaitement cristallisée (28).

Par le procédé de Rupp Hg^0 est transformé quantitativement en Hg^{++}.

Examinant l'action de I^2 sur de très petites quantités de Hg coulant, très pur, nous la trouvons insignifiante à la température ordinaire.

I naissant. Avec I naissant, produit par action d'un iodure sur un iodate en milieu acide, la dissolution de

Hg colloïdal est encore beaucoup plus rapide. Baudoin et Lewin, qui ont utilisé cette méthode pour doser les sucres par réduction du réactif de Nessler, n'indiquent pas la durée de dissolution. Ils disent simplement : « agiter par secousses latérales pour bien dissoudre tout le mercure » (50). Nous avons pu constater que l'opération ne dure pas plus de une minute à température ordinaire. Avec Hg coulant, l'action, plus profonde qu'avec I^2, est encore beaucoup trop lente.

Nous avons également étudié la dissolution de Hg électrolytique par l'iode actif, produit lui-même électrolytiquement. Les expériences positives et très intéressantes, que nous avons pu faire à ce sujet, sortiraient du cadre de ce travail.

Emploi du brome.

Br^2 moléculaire. L'eau de Br^2 dissout très rapidement Hg colloïdal, elle est presque inactive sur Hg coulant.

Br naissant. Obtenu par action d'un bromure sur un bromate en milieu acide ou de H^2O^2 sur un bromure en milieu acide. Hg colloïdal est dissout instantanément. On pourrait doser l'excès de brome par iodométrie, il n'y a aucune espèce d'avantage sur la méthode purement iodométrique. L'action sur Hg coulant, est encore très lente.

Emploi du chlore.

Cl^2 moléculaire. L'eau de Cl^2 dissout instantanément le mercure colloïdal. Avec le mercure coulant, la réaction est encore lente. En outre, on est conduit à utiliser un très grand volume de réactif par suite de la faible solubilité de Cl^2 dans H^2O.

Cl naissant. Obtenu par l'action de ClH sur ClONa. Il faut un excès de ClH pour rester en milieu acide, sinon, Hg^{++} précipite sous forme de HgO. Dans ces conditions, Hg coulant se dissout très bien et très vite et l'on obtient finalement une solution contenant : Cl^2Hg, ClH excès, Cl^2 excès.

On doit remarquer qu'il est difficile de connaître la quantité de Cl^2 utilisé réellement, car une partie se dégage. Ce mode de dissolution de Hg est donc inutilisable pour

un dosage volumétrique en retour. Mais il peut être avantageusement appliqué pour les microdosages colorimétriques où Cl^2Hg est le sel mercurique de choix.

Mais, pour cet usage, il nous faut une solution de Cl^2Hg neutre quant au Ph et au Rh^2. Nous devons donc éliminer l'excès de Cl^2 et celui de ClH. C'est là un problème qui nous a semblé très difficile à résoudre par les seules méthodes chimiques comme nous allons le voir.

1er *Essai.* — On traite par IK excès, ce qui nous donne $I^2 + Hg\,I^4K^2$. On neutralise I^2 par $S^2O^3Na^2$, puis ClH par NaOH qui, avec $Hg\,I^4K^2$ donne en même temps du réactif de Nessler.

Critique : $S^2O^3Na^2$ (qui n'attaque pas Fe), réduit légèrement le réactif de Nessler. En outre, il réagit avec Cl^2Hg en donnant de l'hyposulfite mercurique insoluble, qu'on peut penser décomposer par ClH, lui-même, neutralisé ensuite par Na OH excès. Dans ces conditions $S^2O^3Na^2$ donne $S + SH^2$ qui $+ Cl^2Hg$ donne SHg insoluble dans ClH.

2e *Essai.* — On traite par IK excès qui donne $I^2 + HgI^4K^2$. On neutralise ClH par NaOH, ce qui donne en même temps du réactif de Nessler. On ne neutralise pas I^2, d'où impossibilité d'utiliser la colorimétrie directe, mais on peut penser à une possibilité d'utilisation par substitution de cations Fe^{++}, car la tension de polarisation de $I^- = -0{,}520$ V alors que celle de $Hg^{++} = -0{,}750$ V, donc il y aura déplacement de Hg avant toute action de I^2 en vertu de la loi de Sprague-Critique. Il ne s'agit pas, en réalité de I^2, mais de IONa, d'ailleurs, on ne voit pas comment l'on serait prévenu de la fin du déplacement de Hg.

3e *Essai.* — Traiter par NaOH, ce qui donne ClONa que l'on élimine par désoxygénation couplée avec H^2O^2.

Critique. Si on ne met pas de IK, NaOH précipite Hg^{++} à l'état de HgO. Et si l'on ajoute IK avant NaOH dans le but de former $Hg\,I^4K^2$, non précipité par NaOH, on libère du même coup I^2 qui, avec NaOH donne IONa non éliminé par H^2O^2.

4e *Essai.* — Traiter par HCHO qui élimine Cl^2, puis ajouter IK excès qui donne $Hg\,I^4K^2$ et neutraliser ClH excès par NaOH.

Critique. HCHO élimine mal Cl^2. Avec ClH il tend à se polymériser. Rien de quantitatif.

5e *Essai.* — Comme quatrième, mais avec l'urée. En traitant 10 cm^3 d'eau de Cl^2 courante (saturée) par 1 gr. d'urée, l'élimination n'est pas quantitative après 8 heures.

Nous avons alors fait appel à un procédé physique extrêmement simple. Remarquant que si la dissolution est menée sous vide pour éviter le dégagement de Cl^2 et de ClH, on élimine du même coup une très grande proportion de Cl^2 et de ClH. Nous avons poussé le procédé plus loin et constaté une élimination totale de Cl^2 et de ClH par évaporation à sec, sous vide, à basse température + 40 - 45° au maximum. Aucune perte de Hg^{++} n'est à redouter et les deux substances gênantes Cl^2 et ClH sont éliminées en même temps.

Il reste dans le tube à essai Cl^2Hg + ClNa, ce qui est avantageux, car le dernier sel augmente, on le sait, la solubilité de Cl^2Hg par formation du complexe $HgCl^4Na^2$.

On reprend par quelques cm^3 d'alcool, ce qui rassemble tout le dépôt cristallin, au fond du tube, puis on évapore cet alcool sous vide. On répète la même opération avec de l'éther. On obtient ainsi Cl^2Hg + ClNa secs et totalement exempts de Cl^2 et de ClH. On reprend par l'eau. Sur la solution obtenue, amenée à un volume déterminé, on peut doser Hg^{++}.

Réactifs donnant des corps colorés par réduction.

Nous avons ensuite étudié l'action réductrice de Hg sur deux réactifs qui, par réduction, donnent des corps colorés.

1° Acide picrique. On sait que par réduction, il donne de l'acide picramique, réaction qui a de nombreuses applications analytiques (exemple : méthode de Jonesco). Avec Hg colloïdal ou coulant, nous n'avons constaté aucune réaction.

2° Divers réactifs minéraux : acide phospho-tungstique, acide phospho-molybdique et leurs sels d'ammonium qui,

par réduction, donnent des dérivés bleus ou verts, sous-oxydes de tungstène ou sous-oxydes de molybdène. La première application de ce procédé fut faite par Follin et Wu dans le but de doser les sucres. Ces auteurs remplacent, dans la méthode de Bertrand $(SO^4)^3Fe^2$ par un réactif phospho-molybdo-tungstique, qui donne une coloration bleue. Ils achèvent leur dosage par colorimétrie (microdosage des sucres dans le liquide c.r.). En fait, ce dosage donne des résultats complètement erronés, car l'intensité de coloration ne dépend nullement de la quantité de réducteur, mais elle croît avec le temps, passe par un maximum, environ 1/2 heure après la réduction, reste stable, un certain temps, puis décroît. Cependant, certains auteurs ont proposé la méthode pour doser Hg métal, en particulier V. Ciocalten et Mlle Titei (12) qui ayant obtenu Hg dans un capillaire disent :

« On sépare cette partie du tube et on y introduit 1 cm^3 de R. phospho-molybdo-tungstique, renfermant 2/3 de ClH conc. On chauffe au bain-marie bouillant (10'). La couleur vire du jaune au vert et même au bleu, s'il y a beaucoup de Hg. Après addition de SO^4Li^2 et de CO^3Na^2 au liquide séparé, la couleur jaune propre au réactif a disparu, et l'on peut apprécier colorimétriquement la teneur en Hg, d'après l'intensité de la coloration bleue. La sensibilité de la méthode est de 1/500.000 ».

Nous avons fait l'essai avec le R. phospho-tungsto-molybdique de Denigès.

Nous avons pu vérifier au colorimètre une variation de coloration extrêmement importante en fonction du temps. La méthode expose à des erreurs du simple au double.

Elle n'est pas intéressante pour recherche Hg, car le R. phospho-tungsto-molybdique est réduit, comme nous avons pu nous en assurer, par les substances les plus diverses : tous les métaux jusqu'à Hg, même coulant (Ag — Au et Pt ne réagissent pas), le caoutchouc, la piscéine et même la paraffine.

D'autres auteurs ont tenté d'utiliser la formation reversible des sous-oxydes de Mb et Tg colorés, en vue d'un dosage manganimétrique. Avec le R. de Follin et Wu, le virage est incertain.

En utilisant un réactif, non plus phospho-tungsto-molybdique, mais molybdo-phosphorique (R.M.P.). On sait que Fontès et Thivolle (24) ont résolu ce problème et obtenu un virage extrêmement net et parfaitement stable, sous la forme d'une décoloration suivie de l'apparition d'un excès de permanganate, encore plus appréciable en présence de quelques gouttes (4) d'acétate de diphényl benzidine. Examinant le champ d'action leur méthode molybdo-manganimétrique, ces deux auteurs disaient en 1922 :

« Avec les sels mercureux par exemple, il faudrait voir si la réaction est régulière », laissant ainsi entendre que ces sels mercureux étaient mal attaqués par leur réactif.

La question fut reprise en détail par Fleury et Marque, il y a quelques années. Voici leurs conclusions : « Le R.M.P. agit assez régulièrement et quantitativement sur Hg très divisé, avec formation parallèle de bleu de Mo, mais à deux conditions :

1° Présence d'halogénures dans le milieu (exemple : ClNa).

2° Température du bain-marie bouillant.

A chaud, sans halogénures, ou en leur présence, à froid, le réactif reste incolore.

Mode opératoire. On traite une *suspension* de Hg (obtenue selon le procédé de Fleury et Marque vu au chapitre Réduction) par 2 cm^3 d'une solution de ClNa à 2 %, puis on ajoute 5 à 20 cm^3 de R.M.P. On met au bain-marie bouillant pendant 4'. On titre par MnO^4K en présence d'un peu de SO^4Mn.

L'oxydation s'arrête au stade mercureux et ne va pas plus loin.

Nous avons voulu voir si la méthode marchait avec Hg coulant. Il n'en est rien. Pas plus à chaud qu'à froid, en présence d'halogénures ou en leur absence, il n'y a jamais aucune réaction.

Fleury et Marque avaient fait ce travail dans le but de remplacer, dans le dosage du mercure colloïdal ou divisé, l'iode par d'autres réactifs oxydants, qui, tous, relèvent finalement de la manganimétrie. Outre le R.M.P., ils ont aussi étudié l'action des sels ferriques, établissant qu'à

froid, en milieu chlorhydrique, ceux-ci transforment Hg^0 en Hg^+, c'est-à-dire agissent comme le R.M.P.

Ils ont également précisé la transformation quantitative de Hg^0 ou de Hg^+ en Hg^{++} par MnO^4K à froid. Réaction déjà signalée incidemment par Rupp et utilisée par Hempel (31), pour doser les sels mercureux.

Nous avons encore étudié l'action dissolvante de No^3H fumant. Elle est assez lente sur de très petites quantités de mercure, l'opération est désagréable, l'excès de réactif difficile à éliminer.

Chromométrie. — Nous avons obtenu une bonne dissolution par le nitro-chromique et sans doute serait-il possible de doser Hg métal par chromométrie directe (70), mais c'est là une macro-méthode utilisable, tout au plus, à l'échelle semi-micro-analytique. Dans ce cas, comme dans ceux envisagés précédemment, l'état de Hg est tres important.

Hg électrolytiquement pur (sur une cathode de Pt) n'est attaqué qu'au bain-marie bouillant.

Il en est de même avec une cathode de fer, et il doit se produire, dans ce cas, un phénomène de passivité de l'électrode qui n'est pas sensiblement attaquée, même par le nitro-chromique concentré.

Avec Hg coulant, pur, très bonne attaque au bain-marie.

Avec Hg souillé (faisant la queue), attaque à froid.

Avec Hg divisé et Hg colloïdal, attaque à froid plus ou moins vive, suivant l'élimination du réducteur.

Avec tous les réactifs, la dissolution est plus facile avec Hg colloïdal ou très divisé qu'avec Hg coulant, pur. C'est peut-être par suite de l'augmentation de la surface de réaction, mais, c'est sans doute aussi, par adsorption d'impuretés conductrices donnant un couple local. En effet, Hg coulant, un tant soit peu amalgamé, est très facile à dissoudre.

Autres dosages de Hg métal.

Dans le souci d'être complet, signalons qu'il existe d'autres possibilités de dosage de Hg métal.

1° Par *néphélométrie.* Nous avons essayé la réduction de la liqueur de Tollens par Hg coulant. La réaction a lieu. Le dosage néphélométrique de l'Ag réduit ainsi formé n'est pas meilleur que celui de Hg colloïdal. Dans cet ordre d'idées, on pourrait également imaginer un dosage par réduction de l'acide chloraurique.

2° Par *potentiométrie.* Ce procédé, basé sur les piles de concentration s'applique également à de très petites doses de Hg^{+}. Il nécessite un appareillage spécial.

3° Par *photométrie* des vapeurs de mercure dans l'UV. On sait que les vapeurs de Hg sont transparentes aux UV. De l'absorption plus ou moins grande de ces radiations on peut déduire la teneur en Hg d'une enceinte fermée. Procédé très sensible, trop difficile à mettre en œuvre.

Au total, aucune des méthodes de dosage portant sur Hg^{0} métal n'est pratiquement utilisable en micro-analyse.

II. — Dosage des ions Hg^{++}.

Les méthodes sont très variées et très nombreuses. On peut les classer d'après le type de réaction.

1° Réaction ne portant pas sur Hg^{++}, mais sur l'anion qui lui est uni. Exemple : dosage de $Cl^{2}Hg$ par argentimétrie. (Pesée ou volumétrie).

2° Réaction de double décomposition. Exemple : dosage de SHg par iodométrie, dosage de $Cl^{2}Hg$ par acidimétrie.

3° Réactions portant directement sur Hg^{++}.

Soit par formation de sel insoluble.
Exemple : mercurimétrie de Votocek et Kasparek.

Soit par formation de sel double soluble.
Exemple : $HgI^{4}K^{2}$. Méthode de Persone et Denigès.

Soit par formation de précipité ou de louche caractéristique.
Exemple : réaction de Nessler, photométrie.

Soit par formation de substances colorées.
Exemple : Hg diphénylcarbazone, colorimétrie.

Soit par étude des intensités, des raies spectrales. Spectrophotométrie.

4° Réaction portant indirectement sur Hg^{++}.

Dosage colorimétrique par substitution de cations.

Seules, la colorimétrie directe ou indirecte et la spectrophotométrie peuvent nous intéresser, les autres méthodes sont trop grossières.

La spectrophotométrie exige des appareils rares et coûteux, un laboratoire spécialement équipé.

Nous ne retiendrons donc, finalement, que le dosage colorimétrique soit direct sur Hg^{++} à l'aide de Hg diphénylcarbazone, soit indirect par substitution de cations.

QUATRIÈME PARTIE

MÉTHODE PERSONNELLE DE MICRO-DOSAGE DU MERCURE DANS LES MILIEUX BIOLOGIQUES

Principe.

On détruit la matière organique par oxydation en milieu basique, ce qui évite toute perte du mercure, qui est intégralement transformé en HgO. Celui-ci est ensuite décomposé par la chaleur, puis Hg métal obtenu est dissous par le chlore naissant. On dose finalement la solution de $HgCl^4Na^2$ obtenu soit par colorimétrie directe, soit par substitution de cations.

Pour éviter les pertes par volatilisation lors de la destruction, nous opérons dans des conditions telles que le mercure soit sous forme d'un composé non volatil.

Nous sommes donc maintenant conduits à étudier, de nouveau, notre méthode de destruction, mais cette fois, en fonction de l'élément recherché, selon une technique qui lui soit propre.

Quels sont les composés insolubles et non volatils du mercure, que nous serions tenté d'utiliser ? Nous trouvons essentiellement les sulfures et les oxydes de mercure.

Sulfures de mercure.

Le sulfure mercurique SHg, le seul sulfure du mercure qui existe à la température ordinaire (car SHg^2 n'est stable qu'au-dessous de — 10°), existe sous deux formes : l'une noire, l'autre rouge.

La forme noire se produit lentement par trituration du soufre et du mercure, ou bien rapidement par combinaison de ces éléments à chaud ; également par précipitation d'un sel mercurique soluble par un courant de SH^2 avec dans ce cas passage par des formes transitoires, blanches ou jaunes.

Ce sulfure noir est volatil. Il donne, par sublimation, le sulfure rouge ou cinabre artificiel.

Sulfure noir et sulfure rouge sont peu solubles dans NO^3H, ce qui les distingue des autres sulfures métalliques. Ils ne sont solubles que dans l'eau régale. Par grillage, ils donnent : SO^2 et HgO. Par calcination SHg noir donne d'abord SHg rouge qui ne se dissocie en ses éléments qu'à haute température.

La volatilité de ce sulfure, sa dissolution difficile, sa préparation (par SH^2) qui ne correspond nullement aux conditions de RH^2 des destructions organiques, l'éliminent d'emblée.

Oxydes de mercure.

Hg^2O préparé par traitement d'un sel mercureux par KOH, est un précipité brun, très altérable, donnant du mercure métal et de l'oxyde mercurique HgO.

HgO existe sous deux variétés allotropiques :

Variété rouge préparée à chaud par oxydation directe du métal : oxyde per se (Lavoisier), ou par calcination du nitrate.

Variété jaune obtenue par action d'une base forte sur un sel mercurique.

On obtient les deux variétés cristallisées en feuillets par précipitation directe de $HgCl^4Na^2$ par KOH. Les cristaux sont rouges s'ils se forment à chaud, jaunes si l'on opère à froid.

La variété jaune, la plus réactive, se transforme en la variété rouge à + 350°. Les oxydes mercuriques sont

attaqués par les acides usuels en donnant le sel correspondant quand celui-ci est soluble. L'oxyde rouge est totalement dissout en quelques instants par ClH au 1/1000 (71).

Avec HgO jaune, la dissolution est encore plus rapide. C'est ce composé qui nous convient le mieux. Il nous permettra de pousser la chauffe à sec en toute sécurité jusque vers + 400°, ce qui d'ailleurs pourra nous servir par la suite. Enfin, sa formation correspond à un milieu oxydant (pour faire passer Hg^+ à l'état de Hg^{++}, s'il y a lieu) et basique (pour précipiter HgO).

Ce sont là des conditions de RH^2 classiques pour une destruction organique.

Celles de pH, au contraire, le sont beaucoup moins. Nous sommes, croyons-nous, les premiers à envisager une minéralisation en milieu *liquide* basique :

Minéralisation.

Les corps simples ou composés ou bien les mélanges de ces corps répondant aux caractéristiques exigées : oxydants énergiques en milieu fortement alcalin, sont les suivants :

Corps simples : les halogènes.

Corps composés : chromates, manganates, persels, peroxydes alcalins, perhydrol.

Finalement, nous avons essentiellement retenu, comme oxydants de base, les hypochlorites spécialement l'extrait de Javel, soit pratiquement : ClONa + ClNa + NaOH excès + un peu de bichromate pour la conservation. Ce corps présente en effet, les avantages suivants :

1° Peu coûteux, facile à se procurer. Il faut un extrait titrant au moins 25° chlorométriques.

2° Oxydant électif à froid de l'urée, de la créatine, de la créatinine. Avec l'urée nous avons la réaction bien connue :

$$O=C\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix} + 3\,ClONa \longrightarrow CO^2 + N^2 + 3\,ClNa$$

3° Donnant de très nombreuses possibilités d'oxydation selon des modes fort variés, avec ou sans catalyseur :

a) Oxydation directe : $ClONa \rightarrow ClNa + O$ naissant, cette réaction est catalysée, à l'ébullition, par les sels de cobalt. S'il n'y a pas de réducteur, on a une autoxydation :

$2\ ClONa \longrightarrow 2\ ClNa + 2\ O$ et

$ClONa + 2\ O \longrightarrow ClO^3Na$.

La réaction globale est : $3\ ClONa \longrightarrow ClO^3Na + 2\ ClNa$. La réaction se produit au-dessus de 50°, au-dessous on a des chlorites $ClO^2\ Na$.

b) Oxydation par le chlore naissant :

$ClONa + 2\ ClH \longrightarrow ClNa + H^2O + 2\ Cl$ à frois.

On laisse un excès d'hypochlorite afin de conserver le milieu constamment basique.

A chaud, on aurait formation de peroxyde de chlore : ClO^2 (en fait Cl^2O^4), très explosif.

Comme on opère en présence de HgO, il se forme théoriquement de l'anhydride hypochloreux :

$2\ Cl^2 + HgO \longrightarrow Cl^2Hg + Cl^2O$, puis :

$Cl^2Hg + 2\ Na\ OH \longrightarrow H^2O + 2\ ClNa + HgO$.

HgO rentre donc dans le cycle et joue le rôle de catalyseur. Dans ce procédé, si on ajoute modérément ClH, le dégagement de Cl^2 est peu abondant, car une partie se fixe à NaOH, soit directement, soit par l'intermédiaire de Cl^2O. Le milieu tend donc à s'acidifier, cependant que la concentration en ClONa reste presque constante.

c) Oxydation par désoxygénations couplées.

$ClONa + H^2O^2 \longrightarrow ClNa + H^2O + 2\ O$ naissant.

Il en est de même que l'on opère avec le perhydrol, Na^2O^2 ou MnO^4K.

d) Oxydation par l'anhydride hypochloreux naissant

produit par action de ClONa sur Cl^3Fe suivant la réaction :

$$6ClONa + 2Cl^3Fe + 3HOH \longrightarrow 3Cl^2O + 2Fe(OH)^3 + 6ClNa$$

Cl^2O est produit en grande quantité, il est instable et se décompose en donnant Cl et O. C'est un agent de destruction extrêmement puissant.

Remarque très importante.

Ces réactions, donnant des produits explosifs, doivent être faites avec les plus grandes précautions.

4° On obtient finalement un résidu minéral dans lequel tous les métaux sont à l'état d'oxydes, de carbonates ou de combinaisons solubles dans NaOH pour ce qui est de Pb, As, Sn, Sb, Al, Zn, si on n'a pas évaporé à sec. Si on veut évaporer à sec sous vide, il faut d'abord neutraliser partiellement NaOH. C'est pourquoi nous ne recommandons pas l'emploi de Na^2O^2 qui donne de grandes quantités de NaOH. Dans le milieu on ne trouve plus d'ions $(NH^4)+$, oxydés ou déplacés par NaOH.

Les bromures et les iodures passent à l'état de bromates et d'iodates.

Les lipides sont rapidement détruits par saponification, ce qui n'est pas le cas des méthodes à Cl en milieu acide.

Sur l'urine, la destruction est toujours très longue. Ce sont les pigments colorés qui sont les plus difficiles à détruire et les plus gênants, car ils semblent complexer le mercure au fur et à mesure de sa libération par oxydation.

Le perhydrol semble un catalyseur très actif, mais nous n'avons pu nous en procurer en quantité suffisante pour faire une étude complète de ce procédé.

Les sels de cobalt sont d'excellents catalyseurs. Ceux de chrome, présents dans les eaux de Javel de commerce, entravent la réaction.

La possibilité d'oxydation par O naissant ou par Cl actif entraîne évidemment des *pertes vésiculaires à chaud.* O naissant est surtout gênant par les mousses qui se forment dans ces conditions.

Extraction par auto-réduction de HgO.

On sait que Hg peut agir en conservant vingt électrons dans sa couche superficielle et existe alors, à l'état libre, monoatomique, c'est-à-dire qu'il se comporte comme un élément noble, comme un métal précieux.

Or, tous les composés peu exothermiques des métaux précieux (sulfures, oxydes, carbonates), sont très facilement décomposés sous l'action de la chaleur, par exemple. Seuls, les métaux précieux : Hg, Ag, Pt, Au, jouissent de cette propriété. Parmi ces métaux précieux, seul Hg; est volatil, d'où une méthode que nous avons imaginée, méthode combinant réduction et distillation du mercure. Après notre destruction en milieu oxydant et basique, tous les métaux sont à l'état de sels fixes, les seuls composés dissociables restants, étant des carbonates et certains oxydes. Nous avions inventé ce procédé de destruction pour transformer au fur et à mesure notre mercure en HgO non volatil et insoluble.

Mais, nous avions l'arrière-pensée, de le décomposer par la suite, par élévation suffisante de température, et d'en libérer le mercure.

En chauffant le résidu de destruction, HgO jaune se transforme d'abord en HgO rouge, qui se décompose, totalement, en ses éléments au-dessus de + 400°. C'est la vieille réaction de décomposition de l'oxyde per se, grâce à laquelle Lavoisier put extraire l'oxygène atmosphérique combiné préalablement à Hg par chauffage très prolongé à + 350°.

Nous n'avons trouvé aucune application analytique de cette réaction dans la littérature.

Les autres métaux précieux, s'il y en a dans le milieu, ont également leur oxyde décomposé à cette température. MnO^2 est partiellement dissocié en $Mn^2O^4 + O^2$. Les autres oxydes ne subissent pas de transformation. Les carbonates se décomposent également en donnant CO^2 qui ne gêne pas et un oxyde.

Les azotates (uniquement alcalins), donneraient des azotites et de l'oxygène.

Les sulfates alcalins sont stables au feu de forge, les chlorures également.

Les seules incompatibilités seraient les suivantes :

D'une part, les sulfures qui, en présence d'oxygène, pourraient donner « la réaction » (clé-métallurgie de Pb). Mais, nous pouvons remarquer que la baryte donne la réaction suivante :

$$2\,BaO^2 \underset{+400^0}{\overset{+700^0}{\rightleftarrows}} 2\,BaO + O^2 \text{ (Boussingault).}$$

Nous pouvons donc éliminer l'oxygène dégagé par la décomposition des oxydes précieux et des azotates, puisque BaO^2 se forme justement à la température de décomposition de HgO. En l'absence d'oxygène, les sulfures ne gênent pas.

D'autre part, les iodures et les bromures, transformés par la minéralisation en iodates et bromates sont décomposés à + 400° et libèrent I^2 ou Br^2. Il faudra donc les éliminer par lavage avant l'autoréduction de HgO.

Mode opératoire sur l'urine mercurielle par exemple

Destruction :

1° Evaporer à sec sous vide, 10 à 20 cm^3 d'urine dans un kjeldahl.

2° Ajouter 5 cm^3 d'extrait de Javel à 25° chlorométriques. Vérifier si le milieu est basique, le cas échéant ajouter NaOH. Dans cette phase à froid, l'urée est détruite.

3° Ajouter quelques gouttes d'une solution saturée de nitrate de cobalt (catalyseur). Chauffer avec précaution le kjeldahl entouré d'une toile métallique. Faire bouillir. Rajouter de temps en temps de l'hypochlorite par fractions de 5 cm^3 à la fois. Opérer ainsi cinq à dix fois de suite. Concentrer sans dessécher.

4° Détruire l'excès de ClONa par H^2O^2, ce qui parfait la minéralisation.

5° Concentrer à sec si possible, sous vide, à basse température, en milieu alcalin.

6° Dissoudre le contenu du kjeldahl dans 2, 3 cm^3 de ClH 1/10. Ajouter du rouge méthyle (2 gouttes). Transvaser dans un tube à centrifuger de 1,5 cm de

diamètre et 10 cm de longueur (tube à essai coupé en deux).

Rincer trois fois le kjeldahl avec 1,5 cm^3 d'eau distillée à chaque fois. Le dernier liquide de rinçage doit être incolore.

7° Dans le tube à centrifuger, neutraliser par NaOH ou Ba $(OH)^2$ de préférence. HgO précipite. S'il y en a très peu, ajouter quelques gouttes de la solution de $(NO^3)^2Co$, ce qui entraîne HgO.

8° Centrifuger 10 minutes à 4.500 tours minute. Vider le liquide surnageant le culot. Remettre celui-ci en suspension dans H^2O distillée à l'aide d'un agitateur que l'on lave soigneusement à la pissette en le retirant du tube. Centrifuger à nouveau. Répéter ces lavages trois fois. Le culot ne contient plus alors *ni iodates, ni bromates.*

Au-dessus du culot, le tube doit être d'une *propreté absolue.*

9° Sécher le culot.

Le bain-marie donne des projections. Il est préférable de ranger tous les tubes centrifugés à sécher dans une boîte autour d'une ampoule électrique allumée. Au bout d'une demi-heure, les tubes sont secs.

Extraction. — Etirer au chalumeau le tube dans sa partie médiane, de façon à former un capillaire de 15 cm de long environ. Boucher l'extrémité ouverte du tube à l'aide d'un bouchon traversé d'un embout que l'on scelle après avoir établi un vide très léger dans l'ensemble.

Chauffer d'abord légèrement, puis de plus en plus fort, le culot de centrifugation. HgO se décompose, Hg distille et vient se condenser dans le capillaire préalablement entouré d'un papier filtre imbibé d'eau.

L'oxygène dégagé par HgO et par l'hydroxyde de cobalt est fixé à 400° par la baryte. La plupart du temps on peut cependant se passer de Ba $(OH)^2$ et neutraliser par NaOH. Le vide relatif régnant dans l'appareil suffit à éviter toute surpression.

Si le tube n'est pas d'une *rigoureuse propreté* ou si le

culot n'est pas *bien sec*, la paroi du tube peut crever. Le dosage est alors perdu.

Quand tout le culot a été porté au rouge pendant quelques instants, on enlève le papier filtre qui entoure le capillaire et l'on porte celui-ci dans la flamme, on fait cheminer Hg dans le capillaire qui fond et s'écoule goutte à goutte. On s'arrête quand il reste quelques centimètres de capillaire. On brise l'embout du bouchon, on débouche. On obtient alors une sorte d'entonnoir terminé par le capillaire scellé, au fond duquel se trouve le mercure distillé et pur.

Dissolution. — On verse quelques gouttes de ClONa puis, quelques gouttes de ClH au 1/10 dans l'entonnoir dont on brise la pointe capillaire contre la paroi intérieure d'un tube à essai. On rajoute plusieurs fois dans le petit entonnoir quelques gouttes de ClONa, puis de ClH 1/10 alternativement.

On concentre sous vide dans le tube à essai, après avoir rajouté un excès de ClH s'il y a lieu. Cl^2 et ClH sont rapidement éliminés. On évapore à sec à une température ne dépassant pas + 50° centigrades (durée environ 10-15 minutes). On reprend H^2O. On a ainsi une solution de Hg Cl^4Na^2 qui va servir au dosage.

Dosage. — On peut le faire soit par :

a) Colorimétrie directe par la diphénylcarbazone, procédé que nous avons étudié en détail dans la première partie.

b) Colorimétrie indirecte par substitution de cations.

Ce procédé que nous avons imaginé, consiste à substituer aux ions Hg^{++} en solution neutre, un nombre chimiquement « équivalent » d'ions d'un autre métal plus électropositif. On peut ainsi substituer à Hg^{++} soit Cu, soit Sn, soit Fe, soit Zn, soit Al, Dans le cas de métaux à plusieurs valences, la valence du cation substituant est 2 comme dans Cl^2Hg, sauf avec Sn qui donne Cl^4Sn.

Il y a lieu de remplacer Hg^{++} par un autre cation. dont la caractérisation soit facile, sensible et spécifique. De ce point de vue, c'est le fer qui offre le plus d'avan-

tages, car il donne, comme on le sait, avec SCNK, une réaction colorimétrique, utilisée d'ailleurs pour son dosage (Lapicque). On opère la réaction colorée en milieu nitrique ($Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++}$). Dans ces conditions, la réaction est spécifique. Elle s'effectue à l'aide de réactifs sans coloration propre même très faible, ce qui était la seule objection à l'emploi de la diphénylcarbazone.

Nous avons alors fait les mesures suivantes :

1° Directement sur des témoins frais.

2° Directement sur des témoins de 15 jours (effet Stock).

3° Après extraction par Cu, distillation, dissolution sur des solutions fraîches.

4° Après extraction par HgO selon notre méthode sur des solutions fraîches.

5° Après minéralisation et extraction par Cu à partir d'une urine artificiellement additionnée de Hg^{++}.

6° Après minéralisation et extraction par notre méthode à partir d'une urine artificiellement additionnée de Hg^{++}.

Résultats (Δ est donné en cm).

Dose de Hg	100 γ	10 γ	1 γ	1/10 γ
1°	13,4	9,3	4,6	0,9
2°	13,0	8,8	4,0	0,2
3°	13,3	9,2	4,4	0,8
4°	13,2	9,1	4,5	0,7
5°	13,3	9,1	4,5	0,7
6°	13,3	9,2	4,4	0,8

Nous avons alors tenté une série d'expériences sur l'urine d'un sujet sain, bien portant, ayant pris le soir à 21 heures une cuillerée à soupe de sirop de Gibert, soit 1 cg de Cl^2Hg et 0,50 cg d'IK.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Heure de la miction	Volume en cm³	Recherche par Al	Δ en cm
Lendemain :			
7 h. ...	250 cm³	—	0
10 h. ...	120	—	0
12 h. ...	200	+ très faible	0
14 h. ...	200	—	0
15 h. ...	60	—	25,0
18 h. 30.	150		24,5
21 h. ...	225	—	18,0
Surlendemain			
6 h. 30.	275		10,0
10 h. ...	150	—	0
11 h. ...	50	—	0

Heure de la miction	Dose par cm³	Hg émis
Lendemain :		
7 h.	—	—
10 h.		
12 h.		
14 h.		
15 h.	10 γ	600 γ
18 h. 30.....	9 γ	1350 γ
21 h.	4 γ	900 γ
Surlendemain :		
6 h. 30.....	0,1 γ	27,5 γ
10 h.		
11 h.		

La recherche de Hg directement sur une prise de sirop de Gibert très dilué, nous a permis de constater une excellente destruction des oses.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

I. — Nous montrons que :

La photonéphélométrie ne peut être utilisée en vue d'un dosage de Hg par suite de l'instabilité des propriétés optiques des sols. La réaction de Nessler, seule, est spécifique ; de plus, elle nous semble quantitative. Elle est peu sensible.

II. — La diphénylcarbazide ne donne pas une réaction instantanée. Au contraire, la colorimétrie par la Hgdiphénylcarbazone est parfaitement applicable au dosage de Hg. En milieu neutre et avec un réactif de dilution bien définie, la CR d'absorption suit la loi de Beer-Lambert. La réaction est très sensible.

Il est également possible de substituer des ions Fe^{++} aux cations Hg^{++} d'une solution mercurique neutre. On dose après peroxydation par NO^3H et réaction avec le sulfocyanure d'ammonium. Les réactifs n'étant pas colorés, la mesure est absolue.

III. — Nous mettons au point une réaction spéciale très sensible du mercure par déplacement par l'aluminium.

IV. — Une étude détaillée des diverses méthodes de minéralisation nous conduit à les rejeter ; car toutes s'effectuent en milieu acide, c'est-à-dire sur Hg^{++} volatil.

Opérant en milieu basique, nous enregistrons une excellente destruction organique sans aucune perte de Hg, qui se trouve ainsi quantitativement transformé en HgO insoluble et non volatil.

V. — Nous précisons les conditions de réduction chimique des composés mercuriques.

Etudiant l'extraction électrolytique, nous voyons qu'elle est inapplicable à l'échelle microanalytique. Au contraire, le déplacement de Hg est parfaitement utilisable. Enfin, nous appliquons, pour la première fois en microanalyse, l'autoréduction de HgO, réaction connue depuis Lavoisier et employée dans l'industrie.

VI. — Apres avoir passé en revue tous les modes de dosage de Hg, nous concluons à l'emploi microanalytique de la colorimétrie.

VII. — Enfin, réunissant les données précédentes, nous aboutissons à une technique originale de microdosage de Hg dont, après une étude minutieuse, nous précisons tous les détails opératoires.

Nous croyons que cette méthode permettra d'aborder avec fruit, l'étude pharmacodynamique du mercure et en particulier, d'éclaircir définitivement le problème classique des relations entre le soufre et le mercure.

Nous pensons avoir envisagé toutes les possibilités chimiques de destruction organique, d'extraction, de dosage et de recherche du mercure.

Nous nous permettrons, au terme de ce travail, d'adresser à Monsieur le Professeur Ch. Lapp, président de notre thèse, l'expression de notre profonde gratitude. Nous le remercions de l'accueil bienveillant qu'il nous a fait dans son laboratoire, de la liberté d'initiative qu'il nous y a laissée, comme une marque de confiance.

Nous remercions aussi Monsieur le Doyen Sartory et Monsieur le Professeur agrégé Cordier qui ont bien voulu nous faire l'insigne honneur et le réel plaisir de faire partie de notre jury de thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre bien vive reconnaissance.

Enfin, nous prions tous nos maîtres de la Faculté de Strasbourg et de l'Ecole de Clermont de vouloir bien accepter l'hommage de notre respectueux attachement.

BIBLIOGRAPHIE

1 Alexeevski, 1932. Dosage de minimes quantités de Hg dans l'air. A. 219.
2 Alexeiev, 1939. Dosage de Hg et de Ag au moyen de dithizone, en présence d'autres métaux. A. 71.
3 Bary, 1933. Les colloïdes, leurs gelées, leurs solutions. Dunod, édit.
4 Birk, 1928. Birkzeits F. Angeau chim. 751.
5 Brick et Yvon, 1942. Notice du photonéphélomètre de Vernes.
6 Bouilloux G., 1940. Microréaction et microdosage de l'argent et du mercure. A. 221.
7 Carlson, 1914. Svensk pharmaceutisk Fidseriff, 65.
8 Caron et Raquet, 1934. Analyse chimique quantitative à l'aide de liqueurs titrées. Vuibert, 232.
9 Cattelain, 1935. Dosage de petites quantités de Hg. *Bull. ch. ana.*, 441.
10 Caucher, 1940. Dosage diaphanométrique de faibles quantités de Hg par la réaction de Nessler inversée. *Bull. Soc. Ph.*, Bordeaux, 70, 112, 126.
11 Cazeneuve, 1900. *Bull. ch. ana.* 268.
12 Ciocalten V. et Mlle Titei, 1933. Nouvelle méthode de recherche de Hg dans l'organisme. A. 498.
13 Cordebard M.-H., 1941. L'oxydation chromique en analyse quantitative. Thèse ph. sup. Nancy.
14 Costeaux, 1939. Recherche et dosage microchimique de Hg. A. 194.
15. Denigès, 1930. Précis de chimie analytique. Maloine, édit. T. 1, 68.
16 Douris R., 1935. Toxicologie moderne. Vigot, édit., 184-190.
17 Dubsky J.-V. et Trtiltch J. 1933. La microanalyse volumétrique avec emploi de diphénylcarbazone comme indicateur (mercurimétrie) Microchem, 12, n° 3-315-320 et A. 309 et A. 1935, 34.
18 Emery W.-O. et Wright, 1918. *J. Ind. Eng. Chem.*, 10-606.
19 Fabre R., 1942. La toxicologie, 89.
20 Faller M., 1940. Essai d'utilisation du sel de Reinecke pour la recherche et le dosage des bases organiques en toxicologie. Th. ph., Université Strasbourg, 13.
21 Fischer H. et Grete Léopoldi, 1935 et 1936. *Z. analyt. Chem.*, 103-241-257. Documentation scientifique, juin, 185.
22 Fitzgibbon M., 1938. Détermination colorimétrique de Hg. A. 275.
23 Fleury et Marque, 1929. Contribution à l'étude du dosage des sucres réducteurs par les solutions alcalines d'iodomercurate. *J. Ph. Ch.*, 10-292.
24 Fontes et Thivolle, 1922. La molybdomanganimétrie et ses applications. *Bull. Soc. Ch. Biol.*, 4, 617.
25 Fonzes-Diacon, 1930. Toxicologie. Maloine, édit., 78.

26 Golse et Jean, 1931. Méthode très sensible de recherche et de dosage diaphanométrique de très petites quantités de Hg B. *Soc. Ph. Bordeaux*, 3, 118, 176.
27 Gougerot, 1943. Le soufre. Publication de l'Institut de thérapeutique de la Faculté de Médecine Paris, 93.
28 Gros R., 1924. Sur quelques applications du réactif de Nessler. Th. doc. Univ. (Ph.), Paris.
29 Gutzeit, 1929. *Helo. Chim.* T. II, 713.
30 Harold Simmons, 1925. Détermination de traces de Hg Am, 47-2625.
31 Hempel, 1858. Newe volumetrische Methods der Bestimmung der Queeksilber. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 107, 9.
32 Hirano S., 1937. Détermination de petites quantités de Hg par titrage photométrique d'après *J. Soc. Ch. Ind.*, Japon.
33 Hockl M.-O., 1929. Méthode de destruction. *Chem. ztg.*, 933.
34 Hollard et Bertiaux, 1930. Analyse des métaux par électrolyse. 4e édit. Dunod, 28-227.
35 Kohn-Abrest, 1925. Recherche toxicologique de Hg. A. 353.
36 Labat, 1906. L'hydrosulfite sodicozincique réactif de quelques métaux, son emploi en analyse B. *Soc. Ph. Bordeaux*, 164.
37 Lavid F.-W. et Smith S.-A., 1939. Dosage de Hg par la Sdiphényl-carbazide A. 184.
38 Lesure A. et Thomas A., 1933. *J. Ph.* et *Ch.*, 17, n° 3, 1er février, 114-229.
39 Liebhasfsky H.-A. et Winslow E.-H., 1937. La dithizone Am 59-1966-1971 et *Bull.* mars 1938 , *Ch. ana.*, 196.
40 Llacer A.-J., 1941. Microdosage du Hg dans les liquides et les tissus organiques (urine). *Bull.*, mai-juin, *Ch. ana.* 148.
41 Mahr C., 1937. Des combinaisons complexes minérales en chimie analytique. *Bull.*, mars. *Ch. ana.* 211.
42 Martinet, 1924. Couleur et constitution chimique. Doin, édit.
43 Martini, 1939. Réactions microchimiques des ions Hg+ et Hg++. A. 20.
44 Melnikow, 1936. A. 192.
45 Merget, 1894. Le mercure. Librairie Feret, Bordeaux.
46 Néphélométrie, 1931, A. I, 33-65.
47 Nessler, 1858. Verhalten des Kuechsibejodids zû Ammoniak (Friburg) et 1868. *Nessler Zeitschr für anal Chem.*, T. VII, 415.
48 Peregoud et Kouzinina, 1937. Dosage de Hg dans l'urine A. 280.
49 Pinkus A. et Kalkenstein, 1930. Dosage de Hg par le cupferron. *Bull. Soc. Ch. Belgique*, 39, n° 4, 179, 195.
50 Polonowsky M. et Lespagnol A., 1941. Chimie organique biologique, Masson, édit., 151.
51 Preceptis, 1936. *Bull.* (mai), *Ch. ana.* 340.
52 Rangier et Mlle Rabussier, 1935. Microdosage simple et spécifique de Hg dans les milieux biologiques. *C.R. Soc. Biol.*, 7, T. 119, n° 25, 1052-1054.
53 Rupp et Krauss, 1905. Ar. T. 243-300.
54 Rust, 1906. *J. Ph. Ch.* T. XXIII, 390.
55 Sachsse, 1876. *Pharm. Zeit für Russland* 594 *et Sachsse Zeitschrift für anal. Chem.*, 16-121.
56 Sagastume C.-A. et Oliva V., 1940. L'urobiline dans l'identification des traces de Cu et de Hg (*Bull.* janvier-mars), *Ch. ana.* 112.
57 Schmidt E. et Tornow E., 1932. Recherche par voie électrolytique de minimes quantités de Hg. *Chem. Ztg.*, 56, n° 19 et 21, pp. 182-189 et 206-307. Voir aussi 1933, A. 48.
58 Sigalas et Dupouy, 1900. *B. Soc. Ch. Bordeaux*, 237.
59 Slotta K.-H. et Jacobi K.-R., 1929. Préparation de réactif à la diphénylcarbazide et à la diphénylcarbazone. *Zeits anal. Chem.*, 77, pp. 344-348. Voir aussi 1930, *J. Ph. Ch.* T. 11, 396.

60 Stock M.-M.-A. et E. Pohland, 1926. Dosage colorimétrique de très petites quantités de Hg. *Zeits f. angew Chem.*, 791 et 1927. A. 50.
61 Stock A., 1940. Phénomènes superficiels et dosage microanalytique de Hg. *Bull.* (avril-juin), *Ch. ana.*, 245.
62 Stock et Pohland, 1941, A. 279.
63 Strafford N. 1937. Méthode colorimétrique pour la détermination de faibles quantités de Hg dans les matières organiques A, 296.
64. Stuwe, 1914. Ar. T. 252-430.
65 Voir 77.
66 Tabone J., 1936. Application de l'électrolyse à la recherche toxicologique. Th. ph. sup., Paris.
67 Taillandier, 1931. Spectrophotométrie et photométrie ,Maloine, éditeur.
68 Tananaeff N.-A., 1938. Recherche rapide des ions Hg++, Ag+ et Sn++ par réduction induite. A. 132.
69 Thilenius M.-M.-R. et Winzer R., 1930. Dosage de minimes quantités de Hg A. 85.
70 Thivolle et Sonntag, 1939. La chromométrie et ses applications microanalytiques. Principes généraux B. *Soc. Ch. Biol.*, 21, 1353-1368.
71 Vitte, 1930. Contribution à l'étude de l'hydrargyrum cum creta. Th. Doc. Un. (Ph.), Bordeaux, 57.
72 Votocek et Kasparek, 1927. Mercurimétrie A. 101.
Votocek et Kasparek, 1936. Mercurimétrie A. 149.
Voir aussi, n° 8.
73 Waelsch H. et G. Klepter, 1932, HS, 211, 47, 56.
74 Wenger et Gutzeit, 1933. Manuel de chimie analytique qualitative minérale (1re édit.), Georg et Cie, librairie de l'Université, Genève.
75 Wurmser R., 1930. Oxydations et réductions. *Presses universitaires de France.* Introduction et p. 132.
76 Zsigmondy, 1926. Traité de chimie colloïdal. Dunod, édit.
77 Zworykin V.-K. et Wilson E.-D., 1937. Les cellules photoélectriques. Dunod, édit., 128-143.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction..... 5

PREMIÈRE PARTIE

*Chapitre I*er

Photonéphélométrie du mercure..... 10

Chapitre II

Colorimétrie du mercure..... 27

Chapitre III

Réactions spéciales du mercure..... 54

DEUXIÈME PARTIE

*Chapitre I*er

Destruction de la matière organique 62

Chapitre II

Extraction du mercure..... 78

TROISIÈME PARTIE

Dosage du mercure à l'état métallique..... 106

Dosage du mercure à l'état Hg^{++}..... 115

QUATRIÈME PARTIE

Méthode personnelle du microdosage du mercure dans les milieux biologiques..... 117

Conclusions générales..... 128

Index bibliographique..... 130

Imp. Générale, J. de Bussac, 2, Cours Sablon, Clermont-Ferrand